Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 45, No. 12, pp. 807~814, 2008.

Fabrication and Characterization of Cu-Ni-YSZ SOFC Anodes for Direct Utilization of Methane via Cu pulse plating

Eon Woo Park*, Hwan Moon, Jong-Jin Lee, and Sang Hoon Hyun†
School of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
*The Specialized Advanced Graduate of Hydrogen & Fuel Cell, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received November 12, 2008; Revised December 8, 2008; Accepted December 8, 2008)

펄스 도금법에 의한 메탄연료 직접 사용을 위한 Cu-Ni-YSZ SOFC 연료극 제조 및 특성평가

박언우* · 문환 · 이종진 · 현상훈†
연세대학교 신소재 공학과
*수소 연료전지 특성화 대학원
(2008년 11월 12일 접수 ; 2008년 12월 8일 수정 ; 2008년 12월 8일 승인)

ABSTRACT

The Cu-Ni-YSZ cermet anodes for direct use of methane in solid oxide fuel cells have been fabricated by electroplating Cu into the porous Ni-YSZ cermet anode. The uniform distribution of Cu in the Ni-YSZ anode could be obtained via pulse electroplating in the aqueous solution mixture of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ and H_2SO_4 for 30 min with 0.05 A of average applied current. The power density (0.17 Wcm^{-2}) of a single cell with a Cu-Ni-YSZ anode was shown to be slightly lower in methane at 700°C, compared with the power density (0.28 Wcm^{-2}) of a single cell with a Ni-YSZ anode. However, the performance of the Ni-YSZ anode-supported single cell was abruptly degraded over 21 h because of carbon deposition, whereas the Cu-Ni-YSZ anode-supported single cell showed the enhanced durability upto 52 h.

Key Words **: *Solid oxide fuel cells, Methane fuel, Carbon deposition, Direct utilization, Pulse plating***

1. 서 론

고체산화물 연료전지 (SOFC)는 다른 연료전지에 비해 발전 효율이 높고 다양한 용량의 시스템 구성이 용이할 뿐만 아니라 산소 이온 전도성 전해질 막을 사용하기 때문에 고가의 개질장치 없이 연료극 내에서 탄화수소 연료의 내부 개질 또는 직접 산화에 의하여 작동 될 수 있는 장점 등을 갖고 있다.[1] 그러나 일반적으로 SOFC의 연료극으로 사용되는 기존의 Ni-YSZ 복합체 내의 Ni이 탄화수소 연료의 개질반응에 대한 촉매 역할을 함과 동시에 탄화수소로부터 C-C 결합반응을 촉진시켜 탄소가 연료극에 쌓이는 탄소피독 현상에 의해 단전지의 성능과 수명이 현저히 저하되는 문제점이 있다.[2]

최근 고체산화물 연료전지(SOFC)에서 탄화수소 연료 사용 시 발전 효율을 높이고 탄소 흡착을 억제하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다.[3,4] 이들 연구는 주로 탄소가 Ni 상에 침적되는 문제를 해결하기 위해 Ni-YSZ cermet에 탄소 생성을 억제하는 금속이나 세라믹 촉매 물질을 첨가하여 연료극을 개선하고자 했으나, 큰 효과를 얻을 수 없었다.[5,6] 또한 Perovskite 구조를 갖는 세라믹 혼합전도체(ceramic mixed conductor)는 낮은 연료 전환 효율 및 낮은 전기전도도와 같은 특성 문제로 인해 연료극으로 부적합한 것으로 보고되고 있다.[7] 이들 중 Cu cermet(Cu-YSZ, Ni-Cu-YSZ, Cu-CeO2-YSZ계 cermet)은 Cu의 C-C 생성반응에 대한 낮은 촉매활성으로 인하여 탄소 침적이 억제됨과 동시에 전기전도도가 높아 단전지의 성능을 안정적으로 유지시켜 줄 수 있기 때문에 연료극 물질로 사용하기 위한 많은 시도가 있었다.[9,10] 그러나 YSZ와 같은 전해질 물질의 소성온도(1300~1400°C)가 높기 때문에, 융점이 낮은 Cu(1085°C)와 Cu_2O(1356°C)을 이용하여 일반적인 세라믹 공정으로 연료극을 제조하는 것은 많은 어려움이 있었다.

현재까지 제시된 Cu cermet 연료극은 double casting으로 제조한 YSZ 테이프를 소성한 후, Cu salt를 다공성 부분의 YSZ 골격 내부에 침투시킨 다음 1000°C 이하에서

†Corresponding author : Sang Hoon Hyun
E-mail : prohsh@yonsei.ac.kr
Tel : +82-2-2123-2850 Fax : +82-2-365-5882

Table 1. Raw Materials Used for Manufacturing Single Cell Components

Component \ Source	Material	Product company	Product
Anode	NiO	J.T Baker, USA	Nickelous Oxide Green
	Fine YSZ	Tosoh, Japan	TZ-8Y
	Coarse YSZ	Unitec Ceramics, UK	FYT13.0-010H
	Carbon black	Columbian Chemical, USA	Ravern 430
Active layer	NiO	J.T Baker, USA	Nickelous Oxide Green
	YSZ	Tosoh, Japan	TZ-8Y
Electrolyte	YSZ	Tosoh, Japan	TZ-8Y
Cathode	LSM($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$)	Praxiar, USA	-
	YSZ	Tosoh, Japan	TZ-8Y
Solvent	Toluene	Dongyang, Korea	-
	Ethanol	Dongyang, Korea	-
Dispersant	M1201	Ferro, USA	-
Binder solution	B74001 (Ferro)	Ferro, USA	-

Table 2. Slurry Compositions for Tape-casting of Cell Components

component \ wt %	Powder				Solvent		Dispersant	Binder solution
	NiO	Fine YSZ	Coarse YSZ	Carbon black	Toluene	Ethanol		
Anode	26.7	7.0	7.0	4.5	27.5	6.9	0.9	19.5
Anode active layer	25.5	19.9	-	-	27.5	6.9	0.9	19.5
Electrolyte	-	49	-	-	24.5	6.1	0.8	20

열처리 하여 제조 되었다.[11] 그러나 이 방법은 연료극 기공내부 전면에 걸쳐 코팅이 이루어지므로 3상계면(TPB: Three Phase Boundary)의 수가 적어질 뿐 만 아니라 코팅 두께를 제어하기 어렵다. 특히 대면적 연료극 제조 시 Cu 코팅 두께 및 분포 차이에 의한 테이프 내 불균일한 응력으로 인해 휨이나 전기전도도 저하와 같은 공정상의 결함이 쉽게 발생하게 된다. 또한 Cu-YSZ cermet 연료극은 탄화수소 연료 분해 및 전기화학 반응에 대한 촉매활성이 매우 낮기 때문에 연료극 반응이 원활히 일어나지 못하여 Ni-YSZ계 cermet을 이용한 경우보다 전지성능이 훨씬 낮아진다. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 산소이온 전도특성이 우수한 ceria(CeO_2)를 첨가하여 전기화학반응을 활성화시키는 노력이 있었으나, 앞에서 언급한 Cu의 낮은 융점에 의해 실제 단전지 운전 중에 성능이 저하되는 문제점이 있다. 반면에 전기도금법을 이용하여 연료극 내부에 Cu를 첨가하는 방법에 대한 연구가 국내외에서 이루어져 왔다.[14,15] 전기도금 방식으로는 일정한 전류를 흘려주는 직류전류 도금 방식이 주로 사용되어 왔으며, 이 방법에 의하면 연료극 지지형 단전지 도금 시에 연료극 내부에 균일한 도금은 할 수 있으나 Cu 함량 조절에 한계가 있는 것으로 알려져 있다.[14]

따라서 본 연구에서는 테이프캐스팅-적층-동시소성 공정으로 Ni-YSZ 연료극을 제조한 후, 펄스 도금법을 이용하여 상온에서 연료극 내부 기공에 균일하게 Cu를 도금함과 동시에 Cu의 비율을 조절하여 탄화수소 연료용 SOFC 연료극을 제조할 수 있는 공정개발을 시도하였다. 또한 도금조건에 따른 연료극의 미세구조 변화와 메탄연료 사용 시 단전지의 성능 및 장기안정성 등을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 연료극 지지형 단전지 제조

Ni-YSZ 연료극 지지형 단전지 제조에 사용된 출발 물질들에 대한 제조원 및 물성은 Table 1에 주어진 바와 같다. 다공성 연료극은 NiO, 조립 YSZ, 미립 YSZ와 carbon black을 기능층은 NiO 와 미립 YSZ 를 그리고 전해질은 미립 YSZ 만을 사용하여 제조 되었다. 테이프캐스팅 용 슬러리는 우선 일정량의 고체 분말들을 톨루엔, 에탄올 및 분산제와 함께 1차로 24시간 동안 볼 밀링 한 후, 상용 바인더 솔루션을 첨가하여 2차로 24시간 동안 추가로 볼 밀링하여 제조 되었다.[16] 단전지 제조를 위한 각 구성요소의 성형테이프는 Table 2에 있는 조성의 슬러리를 닥터블레이드 방식의 테이프캐스터(Hansung Sys, Korea)를 이용하여 연료극은 25 μm, 기능층은 15 μm, 그리고 전해질은 10 μm가 되도록 캐스팅하여 제조되었다. 이들 캐스팅 시 폴리에틸렌 필름의 진행 속도는 2 cm/s로 하였으며, 닥터

블레이드의 높이는 연료극, 기능층, 그리고 전해질의 경우에 각각 6 mil, 4 mil, 그리고 2 mil이 되도록 하였다. 출발 물질에서부터 테이프 캐스팅을 비롯한 전체적인 단전지 제조공정은 Fig. 1에 주어진 바와 같다. 연료극 지지형 YSZ 전해질막 제조를 위해서는 앞에서 언급한 연료극 성형 테이프 64장과 기능층 성형테이프 2장 위에 전해질 테이프 1장을 추가로 적층 하였는데, 적층 시 발생될 수 있는 내부 응력을 완화하기 위하여 위/아래 구분없이 무작위 방향으로 적층 하였다. 이들 적층체를 열간 등압 프레스(Flow Autoclave System Inc, USA)를 이용하여 70°C 하에서 3500 psi 압력으로 20분간 가압하여 최종 성형체를 제조 하였다. 최종 연료극 지지형 전해질 막은 적층 성형체를 공기 중에서 1100°C까지 48시간 동안 탈지 공정을 거친 후 분당 5°C로 승온시켜 1350°C에서 3시간 동안 동시소성하여 제조 되었다.

단위전지 성능평가 용 디스크 타입 연료극 지지형 단전지(직경 2.8 cm, 두께 1 mm)는 테이프캐스팅-적층-동시소성법으로 제조한 기능층을 포함한 연료극 지지형 전해질 막(연료극 기능층 20 μm, 전해질 6 μm) 상에 본 연구실에서 확립된 방법에 따라 1 cm^2 넓이에 소성 후 두께가 30 μm가 되도록 LSM-YSZ 공기극 페이스트를 스크린 프린팅한 후 분당 5°C로 승온시켜 1150°C에서 3시간 동안 소성하는 방법에 의해 제조되었다.[17] 공기극 페이스트는 Table 1에 주어진 LSM 분말과 미립 YSZ 분말을 무게비 50:50로 섞은 고체 분말 8 g에 에틸 셀로로우스 용매 4 g과 α-terpineol 바인더 3 g을 첨가한 혼합물을 three-roll mill(EXAKT 35)을 이용하여 제조하였다. 단전지 구성 요소 중 연료극의 미세구조 변화는 SEM(Rint 2700, Rigaku Co, Japan)으로 관찰 하였고, 연료극 기공율은 수은 Porosimeter(Auto Pore IV9520, Micromeritics, USA)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 펄스 도금 및 특성 평가

본 연구에서의 Ni-YSZ 연료극 내의 Cu 도금은 펄스 도금 법으로 진행되었다. 우선 Ni-YSZ 연료극 내의 도금 특성을 규명하기 위하여 전항에서 언급한 방법에 따라 제조한 NiO-YSZ를 소성한 후 800°C 수소 분위기에서 3시간 동안 환원 시킨 Ni-YSZ 연료극을 24시간 동안 도금액 내에 담근 후 도금을 실시 하였다. 도금 시 전압 및 전류를 제어하기 위하여 Fig. 2에서와 같은 전원 공급 장치(Multi-Step rectifier, LNC-Power, Korea)를 사용하였으며, 도금 시 양극과 음극으로는 Cu mesh(Copper gauze 20 mesh, Alfa Aesar, USA)를 사용하였다. 도금액으로는 균일한 전착성을 갖는 것으로 알려진 PCB 홀 도금용 상용 도금액(PCB900M, Rich Trad, Korea)을 사용하였으며, 도금액 농도는 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$이 0.075 M/L가 되도록 고정하였다. Fig. 3에서와 같이 펄스 도금 시 전류 인가시간(Ton), 전류 비인가시간(Toff) 및 최대 전류밀도(Ip)를 변화시키면서 도금을 실시 한 후 연료극의 무게 변화를 측정하여 도금량을 계산하였다. 도금 전/후 미세구조 변화는 SEM으로 그리고 연료극 표면에서 내부까지 Cu 분포를 알기 위해 depth profile은 EDS를 통해 100 μm 간격으로 측정되었다. Cu-Ni-YSZ 연료극 지지형 단전지를 제조하기 위해서는 Ni-YSZ 연료극 도금에서와 마찬가지로 소성한 단전지를 800°C 수소 분위기에서 3시간 동안 환원 시킨 다음 24시간 동안 도금액에 담근 후 도금을 진행하였으며, 이 때 도금액이 공기극에 침투되지 않게 하기 위해 공기극 부분에는 에폭시로 몰딩을 하였다.

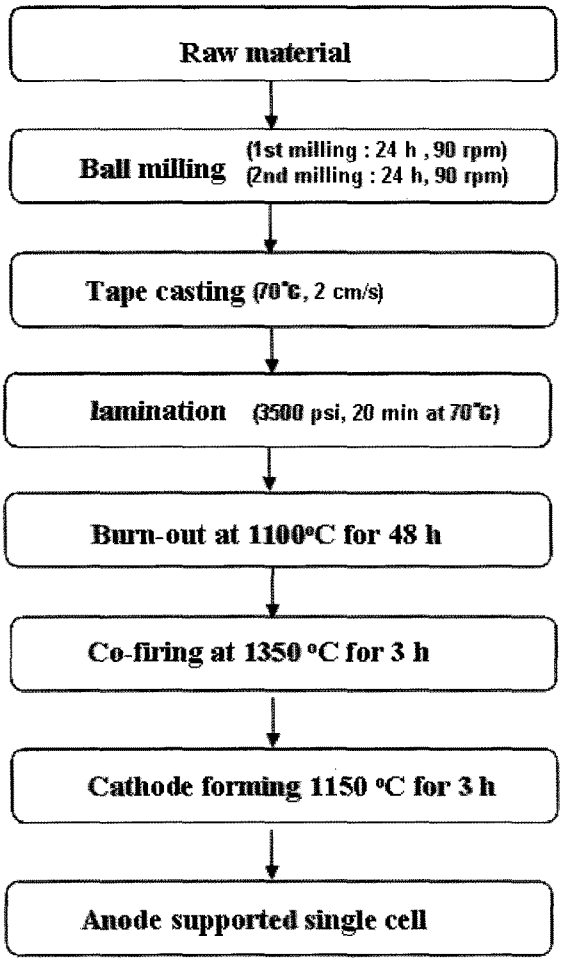

Fig. 1. Experiment flow chart for preparing anode supported single cells.

2.3. 단전지 성능 평가

본 연구에서 제조한 Ni-YSZ 또는 Cu-Ni-YSZ 연료극 지지형 단전지의 성능평가를 위해 본 연구실에서 자체 제작한 Fig. 4와 같은 단전지 성능 평가 장치를 사용하였으며 밀봉재로는 파이렉스 유리를 사용하였다. 집전체의 경우 Pt 및 Ni은 메탄 연료 사용 시 집전체 상에 탄소 피독 문

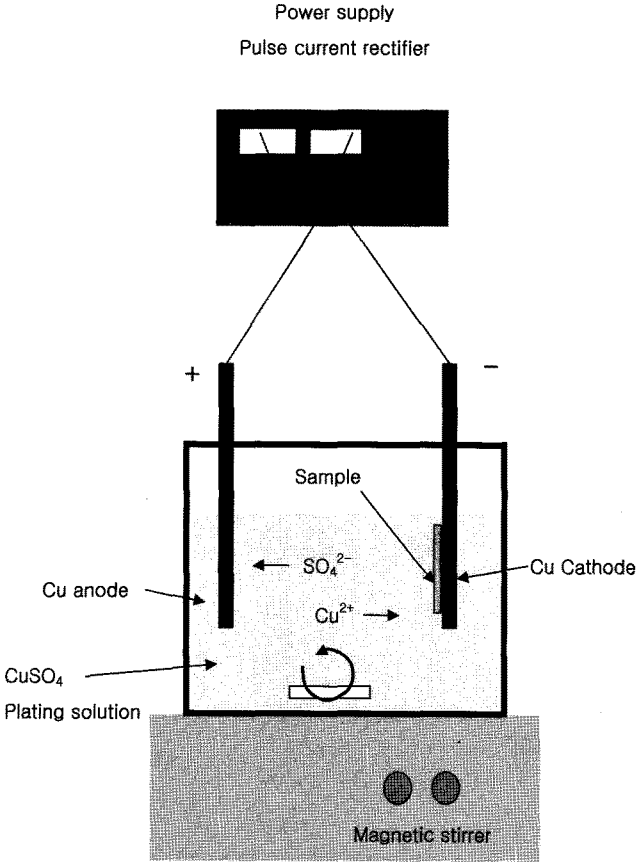

Fig. 2. Cu-electroplating apparatus.

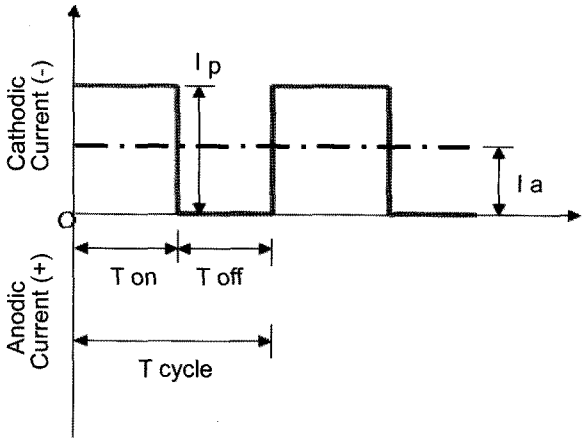

Fig. 3. Pulse plating parameters defined on a current-time plot.

제가 있기 때문에 메탄이 공급되는 연료극에는 집전체와 전류선으로 각각 gold mesh와 gold 선을 사용하였으며, 공기극에는 탄소 피독 문제가 없기 때문에 백금 mesh 및 백금선을 사용하였다. 연료극의 반응기체는 3%의 수분을 함유하는 수소 또는 메탄을 그리고 공기극의 반응기체로는 공기를 사용하였으며, 수소는 200 cc/min, 메탄은 100 cc/min, 그리고 공기는 300 cc/min 유량으로 공급해 주었

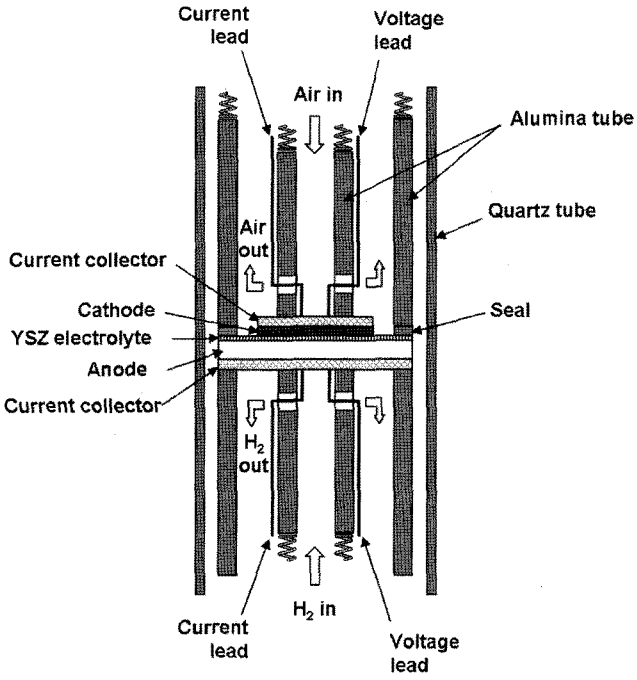

Fig. 4. Single cell test equipment.

다. 단전지 출력 특성은 Solatron 1260 frequency analyzer (USA)와 Solatron 1287 interface (USA)를 이용하여 측정되었으며, 메탄 연료 사용 시 장기 안정성은 Electronic loader (3315D, Taiwan)을 사용하여 일정 전류밀도를 뽑아냈을 때 측정되는 전압의 변화로 평가 하였다. 이 때 전압은 일반적인 정격 전압인 0.6~0.7 V 수준이 되도록 초기 전지전력 밀도 결과를 참조하여 전류치를 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도금에 따른 연료극 특성

도금에 따른 연료극의 미세구조 평가를 위해 Ni-YSZ 연료극 시편에 대한 도금 전후의 무게 및 기공율 변화를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 5와 Fig. 6에 주어져 있다. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 도금시간의 증가에 따라 직선적으로 도금된 Cu 양이 증가하고, 직류전류 도금의 경우는[14] 인가전류가 증가할수록 도금양이 증가하는 반면에 펄스 도금에서는 거의 인가전류에 무관함을 알 수 있다. 또한 동일한 평균 인가 전류 0.05 A 하에서는 펄스 도금 하였을 때 직류전류 도금에 비해 더 많은 양의 Cu가 도금 되었다. 이는 펄스 도금의 경우 평균 인가 전류값이 0.05 A라 할지라도 실제로는 0.1 A의 전류를 5 ms 동안 인가 한 다음 5 ms 동안 비인가 하는 식으로 도금이 진행하는 동안 반복적으로 바꾸면서 도금 했기 때문에 0.05 A의 일정한 전류를 이용한 경우보다 Cu 도금양이 더 증가하게 된다고 볼 수 있다. 즉 비인가 시간 동안 외부에 있는 도금액 중의 Cu 이온들이 연료극 기공내부로 확

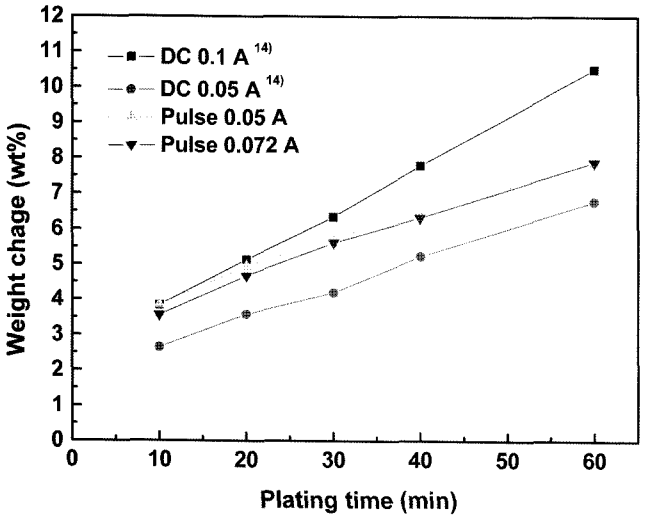

Fig. 5. Weight variation of the Cu/Ni-YSZ anode as a function of plating time.

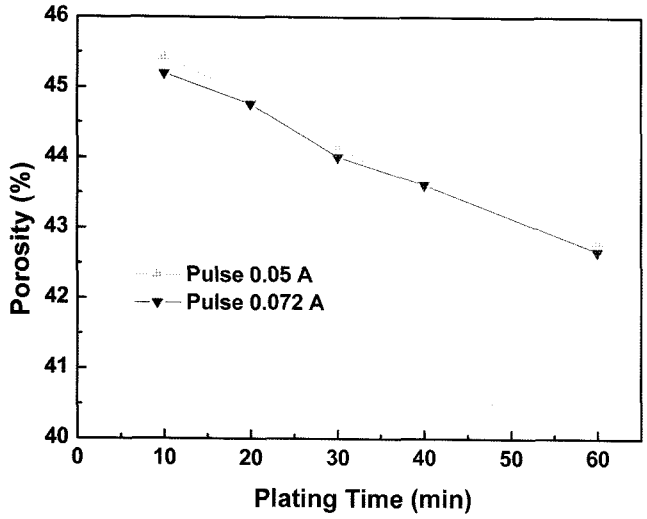

Fig. 6. Variation of porosity of Cu-Ni-YSZ anode as a function of plating time.

산 되어 기공내부에서의 Cu 이온농도가 증가하게 되어 보다 효율적으로 도금이 이루어 질 수 있었다.

Fig. 6은 도금시간에 따른 기공율 변화를 보여주는데, 인가 전류에는 무관한 반면에 도금시간에 따라 직선적으로 감소하고 있어서 Fig. 5와 좋은 일치를 보여주고 있다. 또한 1시간 도금 후에도 기공율이 감소하기는 하지만 연료극에서 요구되는 40% 이상의 기공율을 유지하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 도금 전/후 연료극의 미세구조를 SEM으로 관찰한 사진이다. 도금 전의 연료극은 기공이 균일하게 분포 되어 있는 것을 알 수 있고, 0.05 A의 평균 인가전류 하에서 30분 동안 도금 하였을 때 도금하지 않은 경우 보다 기공의 크기가 작아지고 1시간의 경우 기공이 막히는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 8은 도금 후 연료

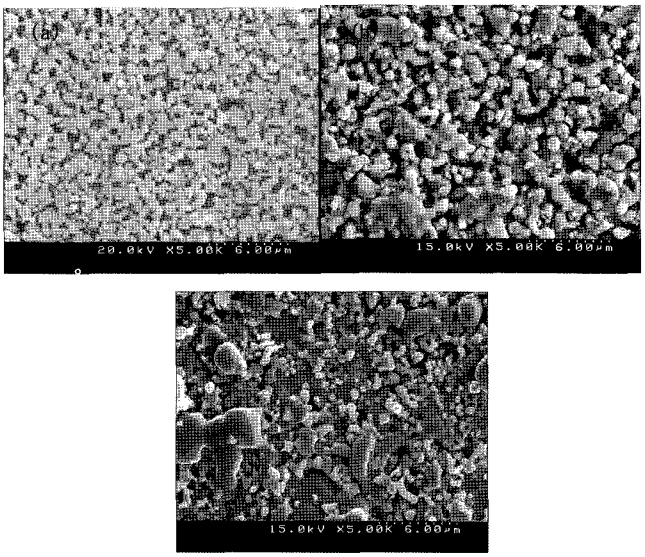

Fig. 7. Microstructures variations of the Ni-YSZ anodes with the electroplating time : (a) Ni-YSZ anode, (b) Cu-Ni-YSZ anode electroplated with 0.05 A for 30 min, and (c) Cu-Ni-YSZ anode electroplated with 0.05 A for 1 h.

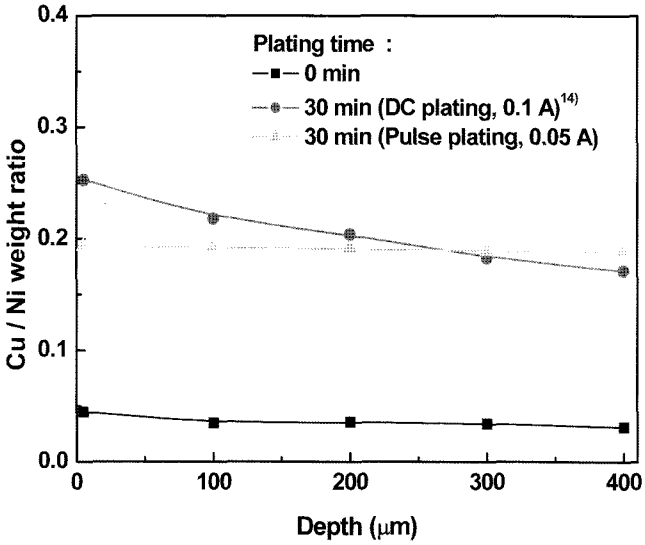

Fig. 8. Depth profile of the Cu/Ni weight ratio in anodes depending on the plating time (Concentration of electroplating solution : 0.075 M/L $CuSO_4 \cdot H_2O$).

극 내외부의 Cu/Ni 무게비를 EDS로 분석한 결과이다. 도금을 실시 하지 않고 24시간 동안 연료극을 도금액에 담근 후의 Cu/Ni 무게비는 0.04를 나타내었고, 도금시간 30분의 경우에 이전 연구에서의 직류전류 도금결과와 펄스 도금 결과를 비교하면 직류전류 도금 방식에 비해 펄스 도금을 했을 때 Cu/Ni의 무게비 내외부의 차이(직류전류 도금:0.08, 펄스 도금:0.01)가 적어서 펄스 도금의 경우 좀 더 균일한 조성의 연료극을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

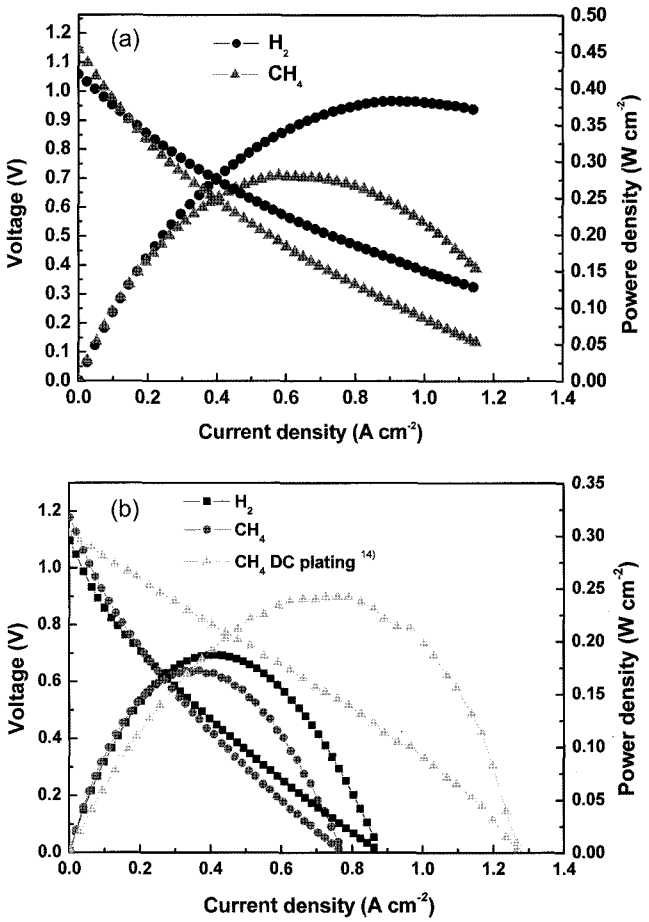

Fig. 9. Performance of the anode-supported single cell at 700°C : (a) Ni-YSZ anode-supported single cell and (b) Cu-Ni-YSZ anode-supported single cell, operated in humidified H_2 (3% H_2O) and CH_4 (3% H_2O).

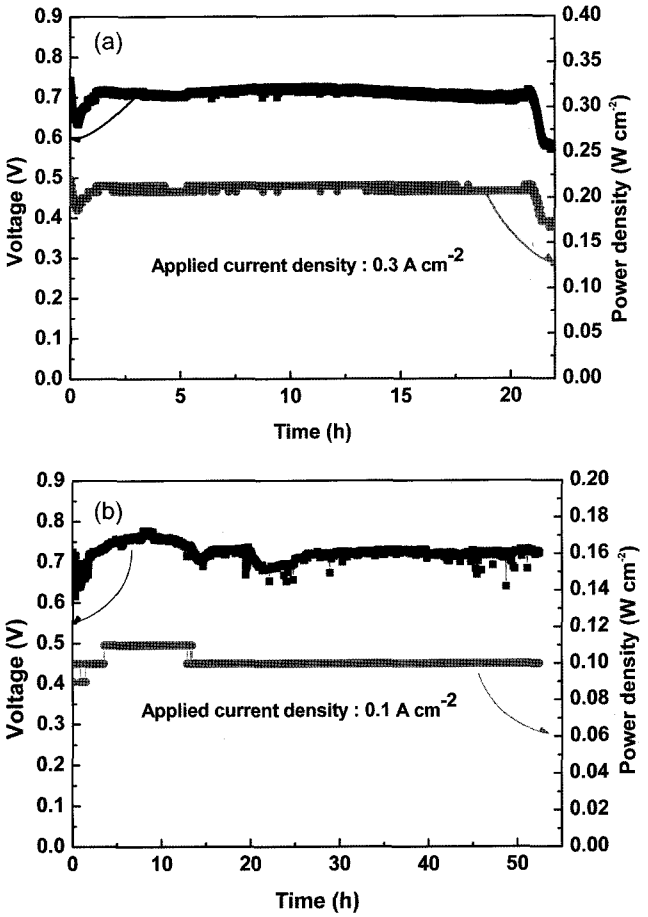

Fig. 10. Long term durability of anode-supported single cells at 700°C : (a) Ni-YSZ anode-supported single cell and (b) Cu-Ni-YSZ anode-supported single cell, operated in humidified CH_4 (3% H_2O).

3.2. 단전지 성능

본 연구에서 제조한 단전지 성능 평가 결과가 Fig. 9에 주어져 있는데, (a)는 도금하지 않은 Ni-YSZ 연료극을 사용한 단전지(이하 Ni cell) 그리고 (b)는 Cu-Ni-YSZ 연료극을 사용한 단전지(이하 Cu cell)에 대해 수소와 메탄을 연료로 하여 700°C에서 운전하였을 때 얻은 I-V 결과를 보여 주고 있다. Ni cell은 수소에서 0.38 Wcm^{-2}, 메탄연료 사용 시 0.28 Wcm^{-2}의 최대 전력밀도를 나타내었다. Cu cell은 수소에서 0.19 Wcm^{-2}, 메탄 사용시 초기에는 0.17 Wcm^{-2}의 성능을 보여 주었다. Cu cell이 낮은 성능을 보여주는 이유는 먼저 Cu의 도금으로 인해 촉매반응이 활발하게 일어나는 Ni의 표면적이 작아지게 되어 삼상계면의 감소로 연료극 반응에 영향을 준 것으로 보인다. 메탄과 수소의 성능 차이는 메탄이 전기화학반응에 참여하는 수소로의 변환 효율의 영향 및 탄소 피독으로 인해 낮은 성능을 보이는 것으로 판단되며 이로 인해 연료극의 전기저항의 증가가 일어났다는 것을 알 수 있다. 또한 이전 연구의 직류전류 도금 방식으로 제작된 Cu-Ni-YSZ 연료극의 메탄 연료 사용 시 최대 전력밀도는 0.25 Wcm^{-2}을 나타내었는데 펄스 도금 방식으로 제작한 단전지의 성능이 낮은 것은 Fig. 8에서의 결과에서 알 수 있는 것처럼 펄스 도금의 경우 내부의 Cu 도금양이 많기 때문에 삼상계면의 면적이 줄어 들었기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 10(a)은 도금하지 않은 Ni cell의 메탄 연료 사용시 장기안정성 평가 결과이다. 전압은 실제 연료전지 작동 전압인 0.6~0.7 V의 수준을 유지 할 수 있도록 초기 전지 I-V 결과에서 0.7 V일 때의 유효 전류 밀도를 찾아 그 값을 고정하였으며 Ni cell인 경우 유효 전류 밀도가 0.3 Acm^{-2}이었다. Ni cell은 초기에 급격한 전압 강하 현상이 발생하였지만 회복이 일어났으며 이후 안정한 성능을 보여 주었고 21시간 이후에는 다시 급격한 전압 강하가 일어났다. Fig. 10(b)는 Cu cell의 메탄연료 사용 시 장기 안정성 평가 결과이다. Cu cell의 유효 전류 밀도는 0.1 Acm^{-2}이었으며 운전 조건은 Ni cell과 동일하게 진행이 되었다. Cu cell은 Ni cell의 21시간에 비해서 52시간의 더

뛰어나 장기 안정성 특성을 보였는데, 이는 메탄 연료 분해 시 생성되는 탄소에 대해 도금에 의한 Cu가 피독 방지 효과를 보인 것으로 판단된다.

초기 전압 강하는 Ni 표면에서 메탄의 분해반응이 빠르게 일어나서 탄소의 피독량이 증가되고 그로 인해 삼상계면의 감소와 가스투과률의 감소로 인해 연료전지의 전기화학반응 속도가 급격히 떨어져서 나타난 현상으로 보인다. 이후 전해질을 통과한 산소 이온이 탄소의 산화반응 및 삼상계면의 전기화학 반응에 동시에 참여하여 계속적인 산소 이온 공급 및 산화로 인한 탄소 탈착 등의 두 가지 상호 반응이 동시에 일어나서 완만한 전압의 회복이 일어나는 것으로 판단된다. 이 두 반응이 상호 연관이 되는 이유는 탄소가 산화되려면 산소 이온을 소모하게 되고 따라서 상대적으로 부족한 산소이온이 연료극의 전기화학반응에 참여하므로 적은 전자가 생성되고 이것은 공기극에서 적은 산소 이온을 생성시켜 다시 연료극으로 공급되기 때문이다. 따라서 최소량으로 탄소가 흡착이 되고 따라서 탄소 산화 반응이 전기화학반응보다 상대적으로 적은 산소 이온을 소모하는 것이 이상적인 탄화수소용 SOFC로 알려져 있다. Ni cell은 초기 많은 탄소 피독으로 인해 두 반응의 균형을 깨져 버리고 많은 양의 산소 이온을 탄소 가스화에 소모하여 낮은 성능을 보이는 것이다. 그러나 시간이 지나면 탄소의 산화 반응으로 탄소의 피독량이 서서히 감소가 되어 초기보다는 낮지만 일정 수준의 전압으로 회복되는 것을 알 수 있었다. 하지만 21시간 이후에는 탄소 침적에 의한 피독 현상으로 전지가 파괴되어 회복이 불가능하였다. 메탄연료를 사용 시 21시간 운전 후 연료극 면을 관찰했을 때 Fig. 11(a)에서와 같이 연료가스가 주입되는 부분에 탄소 침적이 일어나서 단전지가 파괴된 것을 관찰 할 수 있다. Fig. 11(b)은 연료극에서 탄소가 침적 되어 있는 부분의 SEM 사진으로 일반적으로 알려진 것과 같이[19] Ni 상에 탄소가 나노 크기로 성장 침적된 것을 알 수 있다. 탄소의 피독으로 연료극의 미세구조가 파괴되고 Ni의 촉매 특성이 저하 된 것을 알 수 있다.

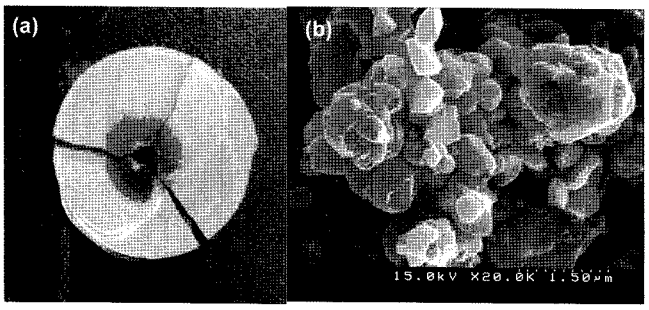

Fig. 11. Image of the anode side of the Ni-YSZ anode-supported single cell after operated in CH_4 (3% H_2O) at 700°C for 21 h : (a) Optical image and (b) SEM image of deposited carbon.

Cu cell의 경우는 연료극의 Ni 상 위에 도금된 Cu의 탄소 피독 방지 효과로 인해 탄소 침적이 최소화 되고 삼상계면에서는 전해질을 통과한 산소 이온 중 적은 양이 탄소의 산화 반응에 참여하게 되고 Ni cell에 비해 상대적으로 많은 양의 산소이온이 연료극 반응에 참여하여 된다. 또한 전기화학 반응으로 생성된 수증기가 메탄의 내부 개질 반응 및 메탄 분해 반응으로 생성된 탄소의 탈착 반응에 참여하여 Ni cell보다 장기 안정상이 뛰어난 것으로 나타났다.[18]

4. 결 론

연료극에서의 탄소피독 현상을 억제하여 탄화수소계 연료를 직접 사용할 수 있는 Cu-Ni-YSZ 연료극 지지형 SOFC 단전지를 Ni-YSZ 연료극 지지형 단전지에 Cu를 펄스 도금(Pulse plating) 함으로써 성공적으로 제조 할 수 있었다. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$의 농도가 0.075 M/L인 도금 용액을 이용하여 평균 전류 0.05 A 하에서 전류인가/비인가 시간 5 ms/5 ms로 30분간 펄스 도금하였을 때 연료극 표면과 기공내부에 비교적 균일한 Cu/Ni 무게비가 0.19 정도인 Cu-Ni-YSZ 연료극을 얻을 수 있었다. 본 연구에서 제작한 Cu-Ni-YSZ 연료극(기능층 포함) 지지형 YSZ 전해질층에 LSM-YSZ 공기극을 코팅한 단전지의 메탄을 연료로 한 700°C에서의 초기 단전지 성능(0.17 Wcm^{-2})은 Ni-YSZ 계 연료극 지지형 단전지에 비해 낮은 값을 보여 주었으나, Cu 전기도금에 의한 탄소피독 방지효과에 의해 훨씬 향상된 장기 안정성을 보여 주었다.

Acknowledgment

본 연구는 서울시 산학연 협력사업(CS070157)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. A. Lashtabeg and S. J. Skinner, "Solid Oxide Fuel Cells-a Challenge for Materials Chemists?," *J. Mater. Chem.*, **16** 3161-70 (2006).
2. S. Yoon, J. Han, S. W. Nam, T. Hoon, and S. Hong, "Improvement of Anode Performance by Surface Modification for Solid Oxide Fuel Cell Running on Hydrocarbon Fuel," *J. Power Sources*, **136** 30-6 (2004).
3. A. Weber, B. Sauer, C. Muller, D. Herbstritt, and E. Ivers-Tiffee, "Oxidation of H_2, CO_2 and Methane in SOFCs with Ni/YSZ-cermet Anodes," *Solid State Ionics*, **543** 152-53 (2002).
4. J. Koh, Y. Yoo, J. Park, and H. Lim, "Carbon Deposition and Cell Performance of Ni-YSZ Anode Support SOFC with Methane Fuel," *Solid State Ionics*, **149** 157-66 (2002).
5. H. He, Y. Huang, Vohs J. M., and Gorte R. J., "Char-

acterization of YSZ-YST Composites for SOFC Anodes," *Solid State Ionics*, **175** 171-76 (2004).
6. S. McIntosh and R. J. Gorte, "Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells," *Chem. Rev.*, **104** 4845-65 (2004).
7. S. McIntosh, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Role of Hydrocarbon Deposits in the Enhanced Performance of Direct-oxidation SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **150** A470-76 (2003).
8. R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, and C. Wang, "Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-oxide Fuel Cells," *Adv. Mater.*, **12** [19] 1465-69 (2000).
9. S. An, C. Lu, W. L. Worrel, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, "Characterization of Cu-CeO_2 Direct Hydrocarbon Anodes in a Solid Oxide Fuel Cell with Lanthanum Gallate Electrolyte," *Solid State Ionics*, **175** 135-38 (2004).
10. R. J. Gorte, H. Kim, and J. M. Vohs, "Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbon," *J. Power Sources*, **106** 10-5 (2002).
11. C. Lu, S. An, W. L. Worrell, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Development of Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells for Direct Utilization of Hydrocarbon Fuels," *Solid State Ionics*, **175** 47-50 (2004).
12. H. He, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Carbonaceous Deposits in Direct Utilization SOFC Anode," *J. Power Sources*, **144** [1] 135-40 (2005).
13. H. Kim, C. Lu. W. L. Worrell, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **149** [3] A247-50 (2002).
14. E. W. Park, H. M, M. S. Park, and S. H. Hyun, "Fabrication and Characterization of Cu-Ni-YSZ SOFC Anodes for Direct use of Methane via Cu-electroplating," *Inter. J. Hydro Energy*, Submitted.
15. S. Jung, M. D. Gross, R. J. Gorte, and J. M. Vohs, "Electrodeposition of Cu into a Highly Porous Ni/YSZ Cermet," *J. Electrochem. Soc.*, **153** A1539-43 (2006).
16. H. M, S. D. Kim, S. H. Hyun, and H. S. Kim, "Development of IT-SOFC Uint Cells with Anode-supported thin Electrolytes Via Tape Casting and Co-firing," *Inter. J. Hydro Energy*, **33** 1758-68 (2008).
17. S. D. Kim, H. M, S. H. Hyun, J. Moon, J. Kim, and H. W. Lee. J, "Nano-composite Materials for High-performance and Durability of Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **163** 392-97 (2006).
18. K. Ke, A. Gunji, H. Mori, S. Tsuchida, H. Takahashi, K. Ukai, Y. Mizutani, H. Sumi, M. Yokoyama, and K. Waki, "Effect of Oxide on Carbon Deposition Behavior of CH_4 Fuel on Ni/ScSZ Cermet Anode in High Temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, **177** 541-47 (2006).
19. T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, and M. Aizawa, "Study on Steam Reforming of CH_4 and C_2 Hydrocarbons and Carbon Deposition on Ni-YSZ Cermets," *J. Power Sources*, **112** 588-95 (2002).