

고체산화물 연료전지를 위한 플라즈마 용사코팅 Ni/YSZ 음극 복합체의 특성평가

박수동* · 윤상훈* · 강기철* · 이창희*

*한양대학교 신소재공학부

Characterization of Ni/YSZ Anode Coating for Solid Oxide Fuel Cells by Atmospheric Plasma Spray Method

Soodong Park*, Sanghoon Yoon*, Kicheol Kang* and Changhee Lee*

*Division of Advanced Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Corresponding author ; chlee@hanyang.ac.kr

(Received January 18, 2008 ; Revised February 26, 2008 ; Accepted August 7, 2008)

Abstract

In this research, anode for SOFC has been manufactured from two different kinds of feedstock materials through thermal spraying process and the properties of the coatings were characterized and compared. One kind of feedstock was manufactured from spray drying method which includes nano-components of NiO, YSZ (300 nm) and graphite. And the other is manufactured by blending the micron size NiO coated graphite, YSZ and graphite powders as feedstock materials. Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of the coatings as-sprayed, after oxidation and after hydrogen reduction containing nano composite which is prepared from spray-dried powders were evaluated and compared with the same properties of the coatings prepared from blended powder feedstock. The coatings prepared from the spray dried powders has better properties as they provide larger triple phase boundaries for hydrogen oxidation reaction and is expected to have lower polarization loss for SOFC anode applications than that of the coatings prepared from blended feedstock. A maximum electrical conductivity of 651 S/cm at 800°C was achieved for the coatings from spray dried powders which much more than that of the average value.

Key Words : Solid oxide fuel cell(SOFC); APS (Atmospheric Plasma Spraying); Anode Ni-YSZ cermet; Microstructure;

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)는 수소 또는 화석 연료로부터 직접적으로 전기에너지로 변환시키는 세라믹으로 구성된 에너지 변환장치이다^{1,2)}. 일반적으로 고체산화물 연료전지는 산소 이온 전도성 전해질과 양면에 위치한 공기극(Cathode) 및 연료극(Anode)으로 이루어져있다^{3,4)}. 특히 연료극에서는 연료가 전기화학적 산화가 일어날 수 있는 반응의 활성

점을 제공하는 역할을 한다. SOFCs 연료극의 재료로는 현재 니켈(nikel)과 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ)로 이루어지는 것이 일반적이다. Ni/YSZ 연료극에서 YSZ의 중요한 역할은 다음과 같다. 첫째 다른 연료전지의 구성 요소간의 열팽창계수 차이, 특히 전해질로 사용되는 YSZ와의 차이를 적합 수준까지 맞추어 주며, 음극의 제조나 고온에서의 작동 시 수축현상을 막아준다. 둘째, YSZ는 장기운전 시 발생하는 Ni의 입성장을 억제하고, 산소이온이 움직일 수 있는 경로를 제공함으로써 삼상계면(triple phase boundary,

TPB) 영역을 확장하는 역할을 한다. 일반적으로 Ni의 함량이 30 vol.% 이하에서는 퍼콜레이션(percolation) 현상이 일어나지 않아 전기전도도가 급격히 감소하므로, Ni 함량은 40 vol% 정도가 적합하다. 연료극은 TPB에서의 전기화학적 반응이 활발히 일어날 수 있도록 최적의 미세구조와 연료가 원활하게 공급되고 생성된 물의 제거가 쉽도록 적절한 기공율을 확보하는 것이 중요하고, 대체로 40% ~ 45%의 기공율이 적합하다⁵⁾. 고체산화물 연료전지 연료극을 제조하는 방법으로는 테이프 캐스팅(tape casting), 스크린 프린팅(screen printing), 슬러리 코팅(slurry coating), PVD, 용사 등 다양하다. 특히 플라즈마 용사법은 제조시간이 짧고 제조비용이 저렴하며 높은 적층효율을 가지고 다양한 재료를 사용할 수 있다⁶⁻⁸⁾.

본 연구에서는 8YSZ : NiO coated graphite : graphite를 50 vol.% : 35 vol.% : 15 vol.% 비율로 제조한 혼합분말과 8YSZ : NiO : graphite(40 vol.% : 30 vol.% : 30 vol.%)의 비율로 분무 건조된 분말을 사용하여 다공성 금속 모재에 플라즈마 용사 코팅을 실시하였다. 분무 건조법에 의해 제조된 분말을 사용하여 형성한 피막과 혼합분말을 사용한 피막의 미세조직, 기계적 특성, 전기전도도 등을 비교하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 분말제조

혼합분말은 Sulzer Metco사의 Ytria Stabilized Zirconia(45 μ m 이하 8YSZ), Sulzer Metco사의 Ni coated graphite(50 μ m 이하)와 graphite(10 μ m 이하)를 사용하여 혼합 (blended)법을 이용해 용사용 분말을 제조하였다. 용사 코팅 시 밀도가 다른 이종 재료간의 균일한 미세조직을 구성하고 원료분말의 밀도차이를 줄이기 위하여 Ni coated graphite 분말을 대기상태에서 소결을 통하여 NiO coated graphite를 만들어줌으로써 밀도를 낮추었다. 원료분말의 상대비율은 YSZ : NiO coated graphite : graphite의 비율을 5 : 3.5 : 1.5의 비율로 제조하여 혼합법을 이용하여 원료 분말을 만들었다.

분무건조분말은 Sulzer Metco사의 Ytria Stabilized Zirconia(45 μ m 이하 8YSZ), Anytech Corporation사의 NiO(20 μ m 이하), Sulzer Metco사의 graphite(10 μ m 이하)를 사용하여 분무건조(spray drying)법을 통해 제조하였다⁹⁾. YSZ : NiO : graphite의 비율을 4 : 3 : 3 비율로 제조하였으며, 특히 습식 불 밀링을

통해 각각의 파우더 크기를 300 nm 이하 까지 파쇄 후 분무건조법을 통하여 하나의 과립으로 제조하여 용사용 분말을 제조하였다.

분무건조를 위한 슬러리 제조 시, 불밀한 NiO 분말과 8YSZ 분말을 50 : 50 wt.%로 섞은 뒤 12시간 동안 습식 불밀하였다. 이때 소결체의 개기공율(open porosity)을 증가시킬 목적으로 graphite 분말을 첨가하였다. 각각의 분말을 혼합시킨 슬러리의 self-standing을 위해 슬러리 제조 시 증류수와 분말의 농도를 2 : 1로 하였다. 분무 건조 시 일반적인 세라믹 바인더로 사용되는 PVA(Polyvinyl Alcohol), PVP(Polyvinyl Pyrrolidone), PEG(Polyethylene Glycol)를 증류수 1000g 대비 0.02% 분율로 바인더를 첨가하여 분말을 제조하였다. 이때 사용된 분무건조기의 디스크 방식은 회전식으로 분무건조 조건은 Table. 1에 나타났다. 또한, 플라즈마 용사코팅 동안 분말 송급 시 과립 분말이 깨지는 것을 방지하기 위해 제조된 분말에 대해 바인더 burn-out 및 분말 강도 증진을 위한 열처리를 시행하였다. 열처리는 아르곤 분위기 1000 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 시행하여 분말에 강도를 부여하였다.

혼합분말과 분무 건조된 분말은 SEM, EDS를 사용하여 분말의 형상을 관찰하였다. Fig. 1은 각 분말의 형상을 나타냈다. Fig. 1, (a), (b), (c), (d)는 각각 YSZ, NiO, graphite, Ni coated graphite 분말의 형상이고, Fig. 1 (e), (f)은 각각 분무 건조된 분말과 혼합분말의 형상이다.

2.2 플라즈마 용사 공정

본 연구에서는 현재 산업적으로 사용하고 있는 플라즈마 용사 장비(Sulzer Metco 9MB)를 사용하였다. 사용된 플라즈마 용사 공정 조건은 Table. 2에 정리되어 있다. 플라즈마 1차 가스인 아르곤 가스와 2차 가스

Table 1 Spray drying process parameters

Parameter	Value
Inlet temperature ($^{\circ}$ C)	250
Outlet temperature ($^{\circ}$ C)	110
Atomizer (rev./min)	9000
Slurry feeding rate (l/h)	3~4

Table 2 The APS process parameters

Plasma Gas Composition		Arc Current [A]	Distance [mm]	Powder Feed Rate [g/min]
Ar [SCFH]	H ₂ [SCFH]			
100	5	500	100	20

* SCFH: Standard Cubic Feet per Hour

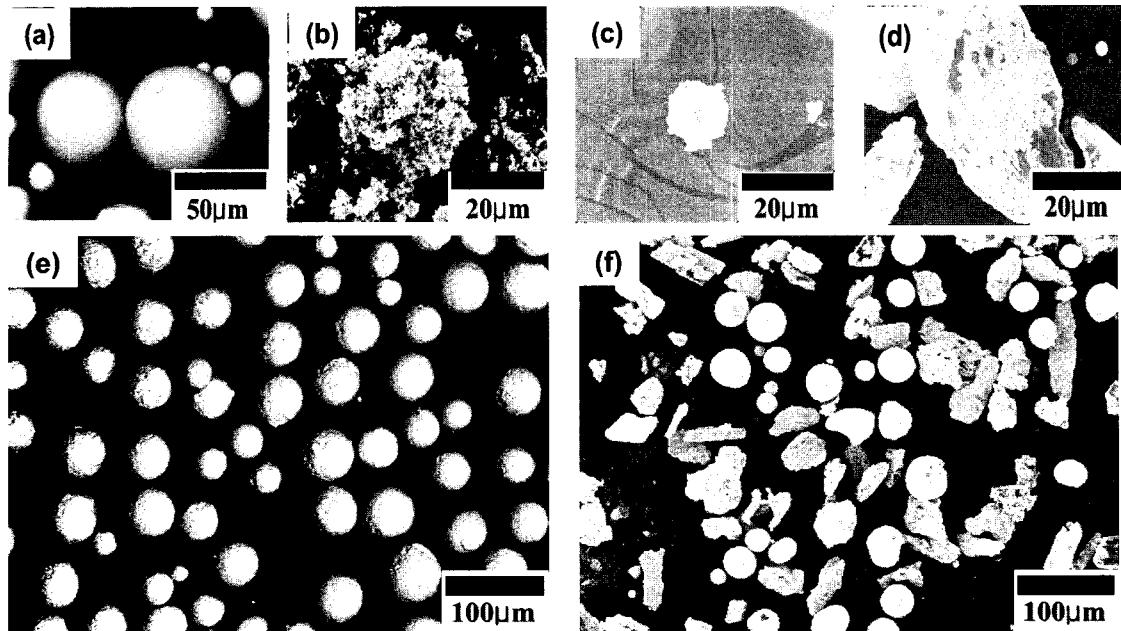


Fig. 1 SEM images of the feedstock materials (a)YSZ, (b)NiO, (c)graphite, (d)Ni coated graphite, (e)spray dried powder and (f)blended powder

인 수소 가스 유량을 일정하게 유지시켰다. 그리고 일정량의 분말 공급과 함께 용사거리를 일정하게 유지하였다.

2.3 산화·환원 처리

코팅된 시편은 graphite를 산화시켜 더 많은 기공을 형성 시키고자 대기분위기에서 800℃, 4시간 산화를 시킨 후 미세조직 및 특성을 확인하였다. 또한 실제 연료전지 작동 중 발생하는 oxide의 환원 상태를 확인하기 위해 수소분위기(6 vol.% H₂/N₂)에서 800℃, 6시간 동안 환원시켰다.

2.4 코팅 조직 분석 및 특성 평가

본 연구에서는 SEM(scanning electron microscope : JAM5600, JEOL)과 EDS(energy dispersion spectroscopy)를 이용하여 코팅의 미세 조직이 관찰되었다. 기공율은 이미지분석기(image pro-plus)를 통해 측정하였다. 코팅의 경도특성은 미소 경도 측정기(HMV-2, Shimadzu)를 이용하여 연마된 코팅의 표면을 비커스(Vickers) 압입자로 2.942 N의 하중을 가하여 10 초간 압입하여 측정하였다. 전기전도도는 직류 4단자법(DC-4point probe)을 이용하여 측정을 하였다. 산화·환원이 끝난 시편을 수소분위기(6 vol.% H₂/N₂)에서 700 ~ 1000 ℃까지 25 ℃ 간격으로 전기전도도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 미세 조직

Fig. 2 (a)는 분무 건조된 분말을 사용하여 얻은 피막이고 (b)는 이것을 산화시킨 후의 미세 조직, (c)는 이것을 환원시킨 후의 미세 조직이다. (b)에서와 같이 산화공정을 통해 graphite는 이산화탄소 형태로 제거되어 기공이 만들어진다. (c)에서는 NiO가 환원을 통해서 더욱 많은 기공을 만들어 졌음을 알 수 있다. 여기서 흰색 부분은 YSZ, 회색은 Ni, 검은색은 기공을 나타낸다. Fig. 2 (d)는 혼합 분말을 사용한 피막이고 (e)는 이것을 산화, (f)는 이것을 환원한 후 미세조직이다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 분무 건조된 분말을 사용한 피막이 혼합 분말을 사용한 피막 보다 기공의 크기는 작지만 기공의 수가 많고 기공의 분포가 균일하였다. Fig. 3은 기공도를 나타내고 있는데, 산화·환원에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있다. 또한, 상대적으로 분무 건조된 분말을 사용하여 제조된 피막의 기공도가 혼합 분말을 사용한 피막 보다 약간 높은 경향을 보여주고 있으며, 기공도가 산화·환원공정을 통해 40 vol.%의 이상의 기공도를 얻을 수 있었다. 하지만, 분무 건조된 분말을 사용하여 얻은 피막의 경우 더 많은 삼상계면을 가지게 되어 혼합 분말을 사용하여 얻은 피막 보다 고체산화물 연료전지의 음극으로 적합함을 알 수 있다.

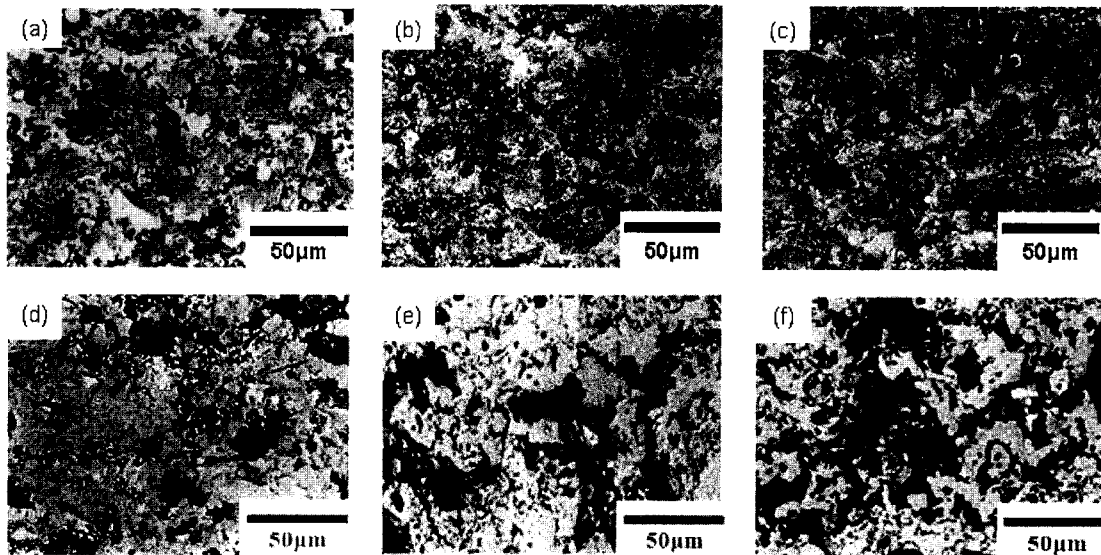


Fig. 2 SEM image of the as sprayed ('a' and 'd'), Oxidized ('b' and 'e') and Hydrogen reduced ('c' and 'f') coatings prepared from Spray dried and blended powders respectively

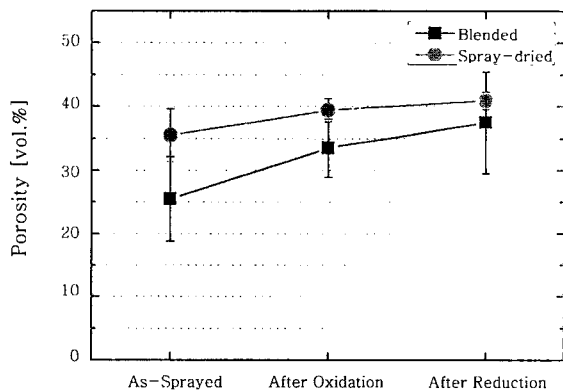


Fig. 3 Porosity of as-sprayed, after oxidized and hydrogen reduced coatings prepared from blended and spray dried powders

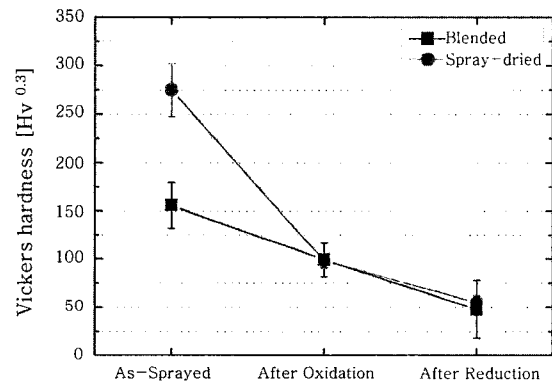


Fig. 4 Vickers micro hardness values of as-sprayed, after oxidized and hydrogen reduced coatings prepared from blended and spray dried powders

3.2 미소 경도

Fig. 4에서는 산화·환원에 따른 피막의 미소 경도 변화를 두 가지 다른 분말원료에 따라 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 코팅 후 분무 건조된 분말을 사용해 얻은 피막의 미소 경도값은 혼합 분말을 사용해 얻은 피막의 경도값 보다 높은 값을 보여준다. 이는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 분무 건조된 분말을 사용한 피막이 더 균일한 미세 조직을 형성하고 있기 때문이다. 산화·환원 후 피막의 미소 경도값은 코팅 후의 피막에 비해 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 산화 공정을 통해 graphite가 이산화탄소로 증발하게 되어 기공이 더 많아지게 됨으로써 경도값이 낮아진다. 또한 환원 공정을

통해 NiO의 산소가 제거되어 더욱 많은 기공을 형성해 경도값이 감소하게 된다. 산화·환원 후의 두 가지 다른 분말원료에 따른 피막의 경도값은 전반적으로 비슷한 값을 가지지만, 혼합분말을 사용해 얻어진 피막의 경우 불균일한 미세구조로 인해 미소 경도값의 오차 폭 역시 상대적으로 크게 나타나는 경향을 보였다.

3.3 전기전도도

혼합과 분무 건조된 분말을 사용하여 얻어진 피막의 전기전도도는 Fig. 5에서 나타냈다. 분무 건조된 분말을 사용한 피막의 경우 작동온도인 800°C에서 651 S/cm으로 혼합 분말을 사용한 피막(253 S/cm) 보다

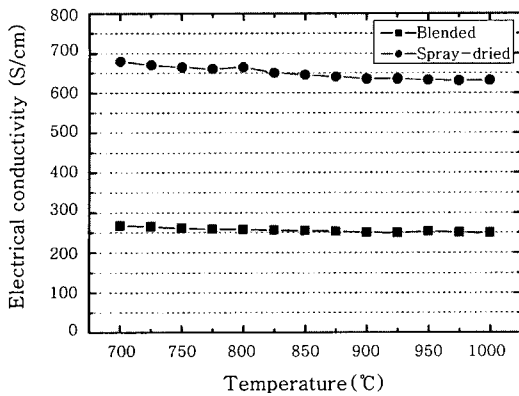


Fig. 5 Electrical conductivity of coatings prepared from spray dried and blended powders as a function of operation temperature

전기전도도가 높았다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 전기전도도는 온도가 올라갈수록 약간 감소한다. 금속은 온도가 증가함에 따라 전기 전도도가 떨어지고 세라믹은 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하게 되므로 Ni과 YSZ의 상대적인 양에 의하여 전기 전도도가 지배되는 경향을 보이는 것으로 판단된다. 또한 분무 건조된 분말을 사용한 시편의 경우가 훨씬 높은 전기전도도를 보이고 있는데 이는 피막 내에 기공이 균일하게 분포되어 있어 혼합 분말을 사용한 피막에 비해 삼상계면이 많아졌기 때문이다. 혼합분말의 경우 분무 건조된 분말에 대비 낮은 전기전도도를 나타내기는 하지만 기본적으로 연료극에서 원하는 작동 시 전기전도도값이 100 S/cm 이상의 값을 보이고 있다. 음극에서의 반응은 YSZ를 통해 산소 이온이 움직여 기공에서 산소와 만나 물이 생성되고 이때 생성되는 전자는 Ni을 통해 외부로 움직이게 된다. 이러한 반응은 삼상계면(TPB)에서 일어나게 되는데 삼상계면은 Ni, YSZ, 기공으로 이루어져 있다. 따라서 삼상계면을 증가시키기 위해서는 각각의 상들이 고르게 존재해야 한다. 분무 건조된 분말을 사용한 피막의 경우 이러한 각각의 상들이 고르게 분포되어 있고 기공이 많아 혼합 분말을 사용한 피막 보다 더 높은 전기전도도를 가지게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 고체산화물 연료전지 중 연료극 피막을 제조하기 위하여 플라즈마 용사공정을 이용하여 피막을 제조하였으며, 피막을 제조하기 위하여 원료분말을 혼합법과 분무건조법을 이용하여 제조하였다. 피막의 미세구조, 경도 및 전기전도도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 피막의 미세구조, 경도, 전기전도도는 원료분말의 특성에 기인한다. 분무건조법을 이용하여 제조된 피막 내에 균일하고 미세한 상들이 분포함으로써 삼상계면이 더 많아지게 되어 전기전도도가 혼합 분말을 사용한 피막보다 더 향상되었다. 분무건조된 분말을 사용하여 제조된 피막은 혼합 분말을 사용한 피막 보다 우수한 전기전도도를 가졌다.

후 기

이 논문은 2006년도 정부 (과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2006 - 02289).

참 고 문 헌

1. N.Q. Minh, and T. Takahashi, Science and 2. N.Q. Minh, Ceramic fuel cells, J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993), 76, 563-588
3. S.D. Kim, H. Moon, S.H. Hyun, J. Moon, J. Kim, H.W. Lee, Solid State Ionics, **177**(2006), 931-938
4. Y.L. Liu, C.G. Jiao, Solid State Ionics, **176**(2005), 435-442
5. J.H. Lee, H. Moon, H.W. Lee, J. Kim, J.D. Kim, K.H. Yoon, Ni-YSZ cermet, Solid State Ionics, **148**(2002), 15-26
6. Gilyoung Kim, Hanshin Choi, Changmin Han, Sangho Uhm and Changhee Lee Surface and Coatings Technology, Volume 195, Issue 1, 23 May 2005, Pages 107-115
7. R. Zheng, X.M. Zhou, S.R. Wang, T.L. Wen, C.X. Ding, J. Power Sources., **140**(2)(2005), 217-225
8. H. Weckmann, O. Finkenwirth, R. Henne, et. al., Conference Proceedings ITSC 2005, DVS, Dusseldorf, Germany, 2005
9. Changhoon Lee, Hanshin Choi, Chanhee Lee and Hyunjun Kim, Surface and Coatings Technology, Volume 173, Issues 2-3, 22 August 2003, 192-200