

원통형 고체산화물연료전지용 다공성 Ni-YSZ 연료극의 Redox 사이클 특성

허연혁*, 박광연*, 이종원*, 이승복*, 임택형*[†], 박석주*, 송락현*, 신동열*

*한국에너지기술연구원 연료전지연구단

Characterization of Redox Cycles of Ni-YSZ Porous Anode Support for Tubular SOFCs

YEONHYUK HEO*, KWANGYEON PARK*, JONGWON LEE*, SEUNGBOK LEE*, TAKHYOUNG LIM*[†],
SEOKJOO PARK*, RAKHYUN SONG*, DONGRYUL SHIN*

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research (KIER), 102 Gajeong-ro,
Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Republic of Korea

ABSTRACT

The anode may inevitably undergo a number of reduction - oxidation (redox) cycles during solid oxide fuel cells (SOFCs) operation. The re-oxidation of Ni to NiO causes significant mechanical stress to be developed across the anode, which may destroy the integrity of the whole cell. In this study, the redox behavior of Ni-YSZ composite was examined at 800°C using various characterization techniques.

KEY WORDS : Solid oxide fuel cells(고체산화물연료전지), Anode(연료극), Redox(산화-환원), Dimensional change(길이변화), Mass change(질량변화)

1. 서 론

고체산화물연료전지(Solid oxide fuel cells: SOFC)는 수 와트 수준의 작은 시스템뿐만 아니라 메가와 트급 발전 시스템에 이르기 까지 폭 넓게 그 가능성을 인정받고 있다¹⁾. 또한, 저온 연료전지에 비해 높은 열역학적 에너지 변환 효율과 다양한 연료로 운전이 가능하다는 장점을 가지고 있다²⁾.

이러한 SOFC는 연료극, 전해질, 공기극, 연결재,

등으로 구성되어 있는데, 연료극의 경우 높은 촉매 특성, 높은 전기전도도, 그리고 저렴한 가격 등의 이유로 금속 니켈과 Y₂O₃-stabilized ZrO₂(YSZ)의 복합재료가 주로 사용된다. 이 연료극 복합재료에서 금속 니켈은 촉매 역할과 전기 전도의 통로를 제공한다. YSZ는 연료극의 골격을 형성하여 기계적 강도를 유지하고 이온 전도체 역할을 담당하게 된다. 니켈과 YSZ, 그리고 기공과의 경계는 삼상계면을 형성하여 이곳에서 전기화학적 수소 산화 반응이 일어나게 된다³⁾.

Ni-YSZ 연료극은 초기에 산화물 상태(NiO)로 제

[†]Corresponding author : ddak@kier.re.kr

[접수일 : 2010.9.3 수정일 : 2010.10.18 게재확정일 : 2010.12.17]

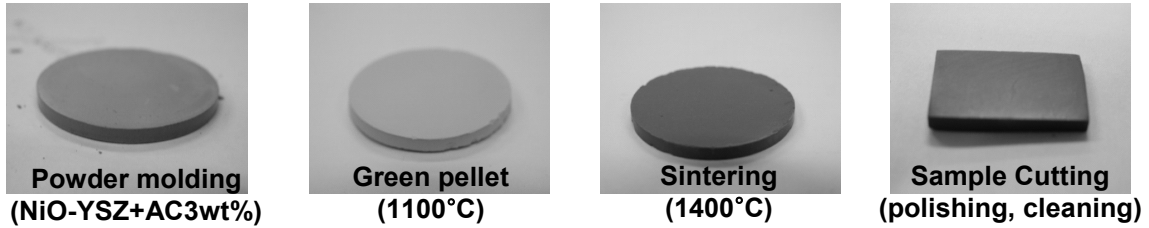


Fig. 1 The explanations and pictures of manufacturing process and Ni-YSZ anode samples.

조되지만, 운전 직전에 금속 Ni 상태로 환원되어 작동한다. 이때 분자단위의 수축이 일어나고, 결과적으로 연료극의 기공도가 증가하게 된다. 실제 운전 상황에서 Ni-YSZ 복합 연료극은 높은 연료 이용도에 의한 수소 고갈, 가스 밀봉부의 누출, 전해질의 파괴, 혹은 연료 공급의 실패, 등으로 인해 재산화 과정을 거칠 수 있다.

따라서 연료극은 고체산화물연료전지가 장시간 운전되는 동안 수많은 산화반응과 환원반응을 반복적으로 겪게 되는데, 이러한 산화-환원의 반복적 반응을 redox 사이클이라고 한다⁴⁾. 재산화과정에서 생성되는 NiO 입자가 차지하는 부피는 초기(NiO-YSZ 연료극 지지체를 소결한 직후)에 NiO가 차지했던 부피보다 커진다. 이러한 현상이 연료극지지체의 선팽창(linear expansion)을 야기한다⁵⁾. 연료극 지지체의 선팽창은 고체산화물연료전지를 구성하는 다른 요소들(전해질, 공기극, 연결재, 등)에까지 물리적인 스트레스가 전달되어 결국 셀 전체가 파괴되는 결과를 초래할 수도 있다⁶⁾.

본 연구에서는 고체산화물연료전지를 구성하는 중요한 요소들 가운데 연료극 지지체로 주로 사용되는 Ni-YSZ 복합재료의 산화-환원(redox)의 반복이 연료극 지지체에 미치는 특성 변화를 알아보기 위해, redox 사이클 횟수에 따른 길이변화와 질량변화의 추이를 관찰하고 이러한 변화들이 셀의 성능 및 전기화학적 특성에 미치는 영향들을 고찰해 보았다.

2. 실험방법

2.1 연료극지지체 시편의 제조

고체산화물연료전지에 사용되는 연료극 분말을 제조하기 위해 NiO와 8mol.% Y₂O₃ - stabilized - ZrO₂(8YSZ) 분말을 각각 48.5%:48.5wt.%로 혼합하였다. 그리고 다공성 연료극 시편을 제조하기 위한 목적으로 기공형성제인 활성탄(activated carbon)을 3wt.% 혼합하였다. 혼합된 분말을 지르코니아 볼과 함께 에탄올을 첨가하여 2주 동안 볼 밀링(ball-milling)을 하였다. 그 후 hot plate에서 건조 후 시빙기(sieving machine)로 스크리닝(screening)하여 연료극 분말을 제조하였다. 제조된 연료극 분말을 일축 압축기를 이용하여 80kg/cm²의 압력을 30초 동안 가하여 시편을 제작하고 1400°C에서 5시간 동안 소결하였다. 이러한 일련의 제조과정 및 시편의 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 Redox 사이클 반복 실험

제조된 연료극 지지체 시편의 redox 사이클 특성을 알아보기 위해 고온 로(furnace) 속에 유리관(quartz

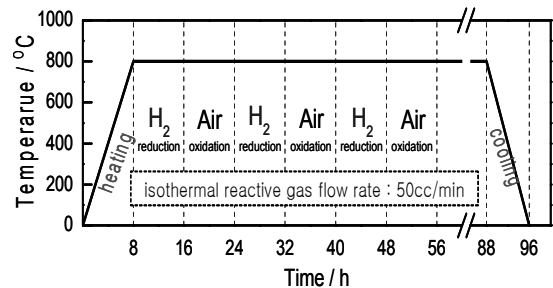


Fig. 2 Temperature and gas change profile used for redox cycling of Ni-YSZ anode samples.

tube)을 설치하고 그 속에 시편을 장착하였다. Fig. 2와 같이 질소 분위기에서 2°C/min. 속도로 승온시킨 후 800°C에서 반복적인 환원-재산화 반응이 일어날 수 있도록 수소와 공기를 번갈아 가면서 주입하였다. 이때, 수소와 공기의 직접적인 연소 반응을 방지하기 위해 가스 교체 시 질소를 퍼징(purging)해주었다. 각각의 redox 사이클이 끝나면 2°C/min.의 속도로 상온까지 냉각시키고(자연냉각), 시편을 꺼내어 초기에 측정된 값(소결직후의 길이와 질량)과 비교하여 길이 변화(dimensional change)와 질량변화(mass change)를 측정하였다. 길이변화의 경우 in-situ 상태(dilatometer, DIL 402C, Netzsch)에서의 실험을 진행하여 ex-situ의 결과 값과 비교하였다. Redox 사이클 실험을 통해 획득한 시편들의 파단면 미세구조 분석을 위해 고해상도 Hitach X-4900을 이용하여 SEM 이미지를 관찰하였다.

2.3 Redox 사이클에 의한 셀 성능 감소 실험

NiO, 8YSZ, 활성탄(activated carbon)과 유기 바인더(YB-131D)를 섞어서 만든 파우더를 혼련(kneading), 압출(extrusion)공정을 통해 튜브형 연료극 지지체를 제조하였다. 압출된 연료극 지지체를 공기 중에서 세 시간 동안 1100°C에서 가소결(pre-sintering)한다. 그리고 NiO-YSZ를 담금 코팅(dip-coating) 공정으로 연료극 기능층(anode functional layer: AFL)을 형성시킨 후 1000°C에서 세 시간 동안 공기 중에서 소결하였다. 이어 8YSZ 전해질을 진공 슬러리 방법으로 코팅하고⁷⁾, 1400°C에서 다섯 시간 동안 소결하였다. 마지막으로 (La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO₃(LSM)-8YSZ / LSM / La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃(LSCF)의 세 층으로 이루어진 공기극을 담금 코팅 공정으로 순서대로 입히고 1200°C에서 세 시간 동안 공기 중에서 소결하여 단전지를 제조하였다^{8,9)}. 이렇게 제조된 단전지를 지지체 시편의 redox 사이클 반복 실험과 같은 조건으로 출력성능의 변화를 측정하였고, 동시에 분극저항(polarization resistance)의 변화도 실험하였다.

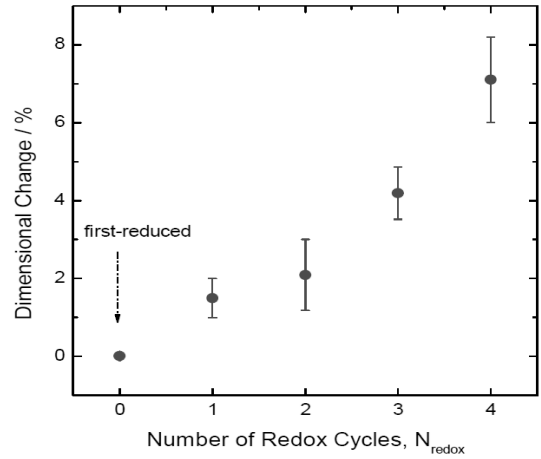


Fig. 3 Effect of N_{redox} on dimensional change of the anode supports (ex-situ).

3. 결과 및 고찰

3.1 Redox 사이클에 의한 길이변화

NiO-YSZ 연료극 지지체 시편의 일반적인 운전 온도(800°C)에서의 산화-환원(redox) 사이클 횟수에 따른 길이변화를 Fig. 3에 나타내었다. 소결된 NiO-YSZ를 환원 시킨 경우, 길이변화가 0.01% 미만이라는 사실로부터 초기 환원반응에서는 연료극 지지체 내부의 NiO가 Ni로 변하지만 YSZ 골격은 유지되기 때문에 전체적으로 큰 길이 변화가 없을 수 있다⁵⁾.

하지만 재산화 반응에 의해 Ni 입자가 NiO로 변할 때, 초기 소결후 상태의 NiO가 차지하는 부피보다 재산화 상태의 NiO가 더 큰 부피를 차지한다. 이때문에¹⁰⁾, 부분적으로 YSZ 골격이 파괴되고, 지지체의 부피팽창이 일어난다. Redox 사이클 횟수가 증가할수록 이러한 현상은 더욱 심각해져 전체적인 연료극 지지체의 길이 변화량이 크게 증가하여, 네 번의 redox 사이클 후에는 초기 소결후 상태(as-sintered NiO-YSZ) 대비 약 7%의 팽창이 일어났다.

Fig. 4는 800°C에서 연료극 지지체 시편을 수소분위기와 공기분위기에 차례로 노출 시키고, 동시에

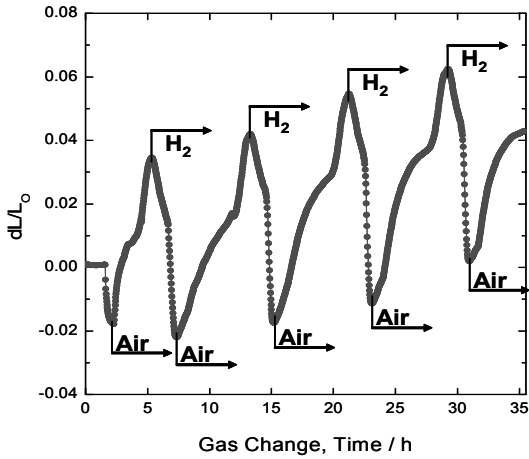


Fig. 4 Plot of dimensional changes of the anode supports against N_{redox} (in-situ).

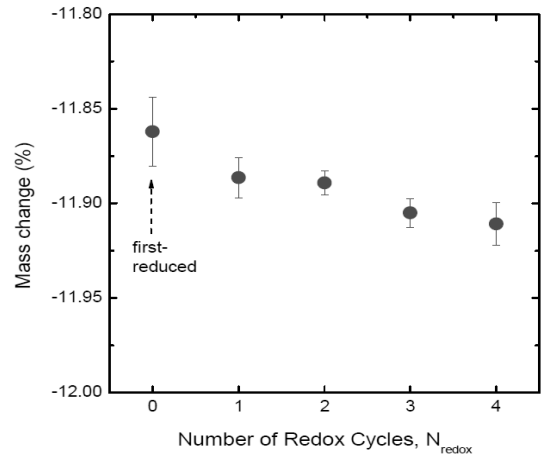


Fig. 5 Effect of N_{redox} on mass change of the anode supports (ex-situ).

(in-situ) 길이 변화를 측정된 실험결과이다. Ex-situ 상태에서 측정된 길이변화와 유사한 거동을 보이는 것을 확인할 수 있고, 네 번의 사이클을 거친 후에는 초기 소결후 상태(as-sintered NiO-YSZ) 대비 strain (dL/L_0)이 약 0.06까지 이르렀다. 연료극 지지체를 이루는 Ni과 NiO 입자들이 redox 반응을 거치면서 이전의 상태로 돌아가지 못하고, 원소들의 재배열(rearrangement)에 의해 부피가 팽창한 것으로 해석된다⁵⁾.

이러한 연료극의 부피팽창에 의한 영향은 전해질 지지체(electrolyte-supported)나 비활성 지지체(inert-substrate-supported), 혹은 공기극 지지체(cathode-supported)식 고체산화물연료전지와 비교하여, 연료극 지지체식 고체산화물연료전지에 더 치명적일 수밖에 없다¹¹⁾. Ni-YSZ 연료극의 열팽창 거동은 연료극 자체의 특성에도 영향을 미치지만, 연료극/전해질 계면이 열에 의해 어긋나는 현상(thermal mismatch) 까지도 야기할 수 있다. 이전의 다른 연구자들의 열-기계적 계산(thermo-mechanical calculation)에 따르면, 연료극 지지체의 수축이나 팽창거동에 있어서 1%이상의 선팽창계수를 나타낼 때 응력에 의해 전해질의 파괴가 일어난다¹²⁾.

따라서 본 실험 결과로부터 redox 사이클에 의한

길이변화는 충분히 다른 요소들(전해질, 공기극, 등)에까지 영향을 미쳐 전체적인 연료전지성능의 심각한 퇴화를 야기할 것으로 보인다.

3.2 Redox 사이클에 의한 질량변화

Redox 사이클 횟수에 따른 질량변화를 Fig. 5에 나타내었다. 초기 소결후 상태(as-sintered NiO-YSZ) 대비 12% 정도의 질량손실이 발생하였고, 사이클 횟수가 증가함에 따라 그 수치가 점점 줄어들었다. 이론적으로 redox 사이클이 반복되면 Ni 입자들의 뭉침 현상(agglomeration)으로 인해 연료극 내부의 Ni 표면적이 줄어들기 때문에 그만큼 산소의 흡착량도 줄어들게 된다¹³⁾. 따라서 재산화된 NiO-YSZ는 redox 사이클 횟수가 증가할수록 질량이 지속적으로 줄어들어야 한다.

실험결과에서 볼 수 있듯이 redox 사이클 횟수가 증가함에 따라 질량이 감소하였지만, 길이변화에 비해 감소량이 작다. 이러한 결과들로부터, 연료극 지지체가 초기 산화 상태에서 환원반응에 의해 산소가 제거되면서 큰 질량 손실이 발생한다. Redox 사이클이 반복되면 지지체를 구성하는 원소들의 재배열은 일어나지만(부피팽창), 질량 변화 결과로부터 조성의 변화는 미비하다는 결론을 내릴 수 있다.

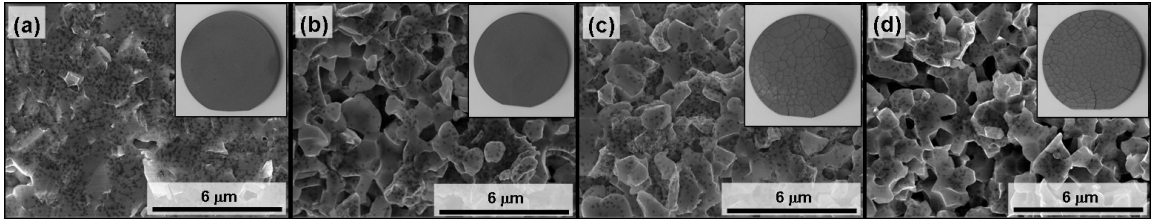


Fig. 6 Microstructure of (a) as-sintered NiO-YSZ, (b) first-reduced Ni-YSZ, (c) after 4th redox cycled NiO-YSZ, and (d) after 4th redox cycled Ni-YSZ (Insert: pictures of the anode support sample).

3.3 Redox 사이클에 의한 미세구조변화

초기 소결 후 상태(as-sintered NiO-YSZ)의 연료극 지지체 시편(a), 환원후(Ni-YSZ) 시편(b), 4회의 redox 사이클 후 각각의 산화상태(c), 환원상태(d)의 전자현미경 이미지(SEM)를 Fig. 6에 나타내었다. 사진에 보이는 작은 점들은 에너지 분산형 X선 분광기(EDX)에서 나온 Ni이 감지된 곳을 의미한다.

초기 소결 후 상태에서는 Ni 스팟(spot)이 넓게 분포되어있다. 그러나 환원후에 시편의 기공도(porosity)가 커지면서 Ni 스팟이 한쪽으로 몰리는 현상을 확인할 수 있다. 그리고 네 번의 redox 사이클 이후에는 산화, 환원 상태 모두 Ni이 검출되는 곳이 더욱 국부적인 것을 알 수 있다¹³⁾.

또한, 연료극 지지체 시편의 기공도는 redox 사이클이 반복될수록 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 실제 기공도를 측정해 본 결과, 초기 환원 상태의 기공도는 28.1%였고, 네 번의 사이클 후의 환원상태 기공도는 43.5%로써 약 55% 증가한 것을 확인하였다¹⁴⁾.

결론적으로 고체산화물연료전지에 적용되는 연료극의 관점에서, 연료극 지지체의 기공도가 높을수록 연료가스(수소)가 쉽게 이동할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 이는 곧 전류의 이동 경로(Ni particle-to-particle connection)를 방해하여 전기 전도도가 낮아지는 결과를 초래하게 된다. 뿐만 아니라 연료극 지지체의 골격을 약화시켜 기계적 강도까지도 감소시키는 단점을 갖고 있다¹⁵⁾.

3.4 Redox 사이클에 의한 셀 성능감소¹⁴⁾

Fig. 7은 redox 사이클 횟수에 따른 개회로 전위

(open circuit potential, OCP)와 최대 전력밀도(maximum power density)를 나타낸 결과이다. Redox 사이클 횟수가 증가하면서 수반되는 원통형 연료극 지지체에서의 응력발생으로 인해 전해질까지 균열이 전파된다. 전해질이 연료가스와 공기의 격리막 역할을 못하게 되어 직접연소반응이 일어나기 때문에 개회로 전위가 점차적으로 감소한 것으로 해석된다.

최대전력밀도의 감소는 활성화 손실(activation loss), 옴손실(ohmic loss), 농도 손실(concentration loss)의 세 가지 손실로 구분하여 생각할 수 있다. 즉, 전극/전해질 계면에서의 불일치(mismatch)로 삼상계면이 감소하여 활성화 손실이 발생하고, 전극과 전해질에 존재하는 결함으로 인해 옴 손실이

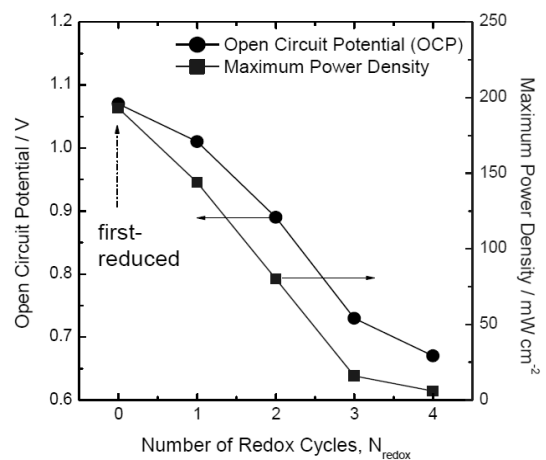


Fig. 7 Open circuit potential and maximum power density measured on the anode-supported tubular SOFC unit cell at each reduction step as a function of N_{redox} .

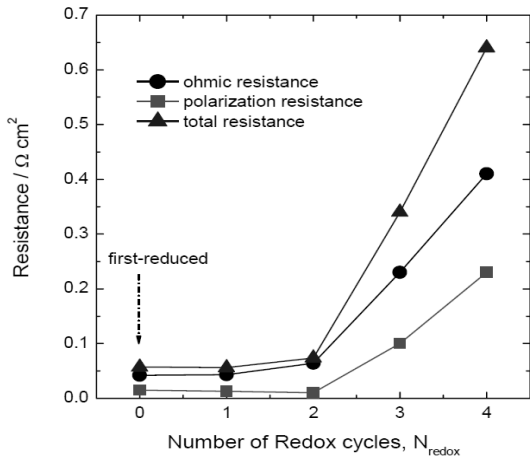


Fig. 8 Ohmic resistance and polarization resistance measured on the anode-supported tubular SOFC unit cell at each reduction step as a function of N_{redox} .

증가한다. 또한, 전해질의 파괴로 인해 수소와 공기가 직접 연소를 일으켜 연료와 산화제의 활성도가 감소하여 농도손실 역시 증가하게 된다. 결국 이러한 손실들이 복합적으로 작용하여 최대전력밀도가 점차적으로 감소한다^{16,17)}.

Fig. 8은 redox 사이클 횟수에 따른 저항성분의 변화이다. 2차 사이클까지는 모든 저항성분이 크게 변하지 않지만, 3차 사이클부터 분극 저항(polarization resistance)과 옴 저항(ohmic resistance) 모두 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 분극저항은 전극/전해질 계면, 삼상계면, 등과 관련이 있으며 옴저항은 전극의 전자전도도와 전해질의 이온전도도와 관련이 있다¹⁸⁾.

결론적으로 실험에 사용된 단전지가 2차 사이클까지는 전체적인 셀의 형태를 유지하고 있지만, 이후의 사이클부터 연료극 뿐만 아니라 전해질 및 공기극까지도 심각하게 파괴되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

연료극 지지체식 원통형 고체산화물연료전지를 구성하는 중요한 요소들 중, 연료극으로 주로 사용되는 다공성 NiO-YSZ 복합재료가 산화-환원(redox)

사이클을 반복적으로 겪게 되면서 일어나는 특성 변화를 길이변화와 부피팽창의 관점에서 알아보았다. Redox 사이클 횟수가 증가할수록 부피는 현저하게 증가했지만, 질량변화는 미비했다.

이 결과로부터 redox 사이클을 거치면서 구성 원소의 재배열에 따른 심각한 부피팽창 일어나지만, 큰 조성의 변화는 없음을 알 수 있었다. 추가적으로 이러한 팽창거동이 현재 한국에너지기술연구원서 개발 중인 APU용 셀 성능에 미치는 영향을 알아보았다. 약 37%의 성능 감소(dV/V₀)를 보였고, 이러한 redox 사이클 불안정성이 추후 대형 스택 성능에 미칠 치명적인 영향을 쉽게 예상할 수 있었다.

따라서 본 실험 결과를 바탕으로, redox 불안정성을 개선할 수 있는 연료극의 재료개선, 등 셀 및 스택 성능 저하 방지에 관련된 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 방위사업청 및 국방과학연구소 지원으로 수행되는 차세대군용전원특화연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and M. Awano, "Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells", *Science*, Vol. 325, 2009, pp. 852-855.
- 2) A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, and J. Vohs, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells", *Nature mater.*, Vol. 3, 2004, pp. 17-27.
- 3) S. P. Jiang and S. H. Shan, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells", *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, 2004, pp. 4405-4439.
- 4) 송락현, 이길용, 신동열, "평판형 고체 산화물 연료전지의 연료극 지지체 NiO/YSZ의 환

- 원 및 재산화 거동 특성”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 1, 2006, pp. 82-89.
- 5) T. Klemensø, C. Chung, P. H. Larsen, and M. Mogensen, “The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs”, *J. Electrochem. Soc.* V.152, 2005, pp. A2186-2192.
 - 6) D. Sarantaridis and A. Atkinson, “Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review”, *Fuel Cells*, Vol. 7, No. 3, 2007, pp. 246-258.
 - 7) H. J. Son, R. H. Song, T. H. Lim, S. B. Lee, S. H. Kim, and D. R. Shin, “Effect of fabrication parameters on coating properties on tubular solid oxide fuel cell electrolyte prepared by vacuum slurry coating”, *J. Power Sources*, Vol. 195, 2010, pp. 1779-1785.
 - 8) R. H. Song, D. R. Shin, E. Y. Kim, and H. Yokokawa, “electrode-supported tubular solid oxide fuel cell and method of manufacturing the same”, U.S. Patent 6, 436, 565, B1, 2002.
 - 9) S. B. Lee, T. H. Lim, R. H. Song, D. R. Shin, and S. K. Dong, “Development of a 700W anode-supported micro-tubular SOFC stack for APU applications”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 2330-2336.
 - 10) M. Ettler, H. Timmermann, J. Malzbender, A. Weber, and N. H. Menzler, “Durability of Ni anodes during reoxidation cycles”, *J. Power Sources*, Vol. 195, 2010, pp. 5452-5467.
 - 11) C. M. Dikwal, W. Bujalski, K. Kendall, “Characterization of the electrochemical performance of micro-tubular SOFC in partial reduction and oxidation conditions”, *J. Power Sources*, Vol. 181, 2008, pp. 167-173.
 - 12) J. Malzbender, E. Wessel, and R. W. Steinbrech, “Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, Vol. 176, 2005, pp. 2201-2203.
 - 13) D. Simwonis, F. Tietz, and D. Stöver, “Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics*, Vol. 132, 2000, pp. 241-251.
 - 14) Y.-H. Heo, et. al., unpublished results.
 - 15) K. S. Lee, S. Lee, J. H. Yu, D. W. Seo, and S. K. Woo, “Improvement of the stability of NiO-YSZ anode material for solid oxide fuel cell”, *J. Solid State Electrochem.*, Vol. 11, 2007, pp. 1295-1301.
 - 16) C. Jin, J. Liu, L. Li, and Y. Bai, “Electrochemical properties analysis of tubular NiO-YSZ anode-supported SOFCs fabricated by the phase-inversion method”, *J. Membrane Science*, Vol. 341, 2009, pp. 233-237.
 - 17) C. Yang, C. Jin, and F. Chen, “Micro-tubular solid oxide fuel cells fabricated by phase-inversion method”, *Electrochem. Communications*, Vol. 12, 2010 pp. 657-660.
 - 18) T. Suzuki, Y. Funahashi, Z. Hasan, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and M. Awano M, “Fabrication of needle-type micro SOFCs for micro power devices”, *Electrochem. Communications*, Vol. 10, 2008, pp. 1563-1566.