

Electrochemical Properties of Segmented-in-series SOFC Using Ni-Fe/YSZ Core-shell Anode

Yong-Tae An, Mi-Jung Ji, Hae-Jin Hwang*, Min-Jin Lee, Sun-Ki Hong,
Young-Jin Kang, and Byung-Hyun Choi[†]

Electronic Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 29, 2014; Revised June 16, June 24, 2014; Accepted June 26, 2014)

Ni-Fe/YSZ 코어-셸 구조 연료극을 사용한 다전지식 고체산화물 연료전지의 전기화학적 특성

안용태 · 지미정 · 황해진* · 이민진 · 홍선기 · 강영진 · 최병현[†]

한국세라믹기술원 전자소재융합본부

*인하대학교 세라믹공학과

(2014년 4월 29일 접수 ; 2014년 6월 16일, 6월 24일 수정 ; 2014년 6월 26일 채택)

ABSTRACT

An Ni-Fe/YSZ core-shell structured anode for uniform microstructure and catalytic activity was synthesized. Flat tubular segmented-in-series solid oxide fuel cell-stacks were prepared by decalomania method using synthesized anode powder. The Ni-Fe/YSZ core-shell anode exhibited better electrical conductivity than a commercially available Ni-YSZ cermet anode. Also power output increased by 1.3 times with a higher open circuit voltage. These results can be attributed to the uniformly distributed Ni particles in the YSZ framework. The impedance spectra of a Ni-Fe/YSZ core-shell anode showed comparable reduced ohmic resistance similar to those of the commercially available Ni-YSZ cermet anodes.

Key words : Ni-Fe/YSZ anodes, Core-shell, Ohmic resistance, Polarization resistance, Power output

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)의 구성요소 중 연료극은 수소 및 탄화수소의 전기화학적 산화를 위한 전극으로서 고온 환원 분위기에서 전자 전도도가 높고, 탄소 피독에 내성을 가져야 하며 구조적으로 안정해야 한다.¹⁻⁶⁾

그러나 일반적으로 SOFC의 연료극으로 사용되는 기존의 Ni-YSZ의 경우 Ni이 탄화수소 연료의 개질반응에 대한 촉매 역할을 수행하고 탄화수소로부터 C-C 결합반응을 촉진시켜 탄소피독 현상에 의해 성능과 수명이 저하되는 문제점을 가지고 있다.⁷⁾

또한, Ni/YSZ 연료극 성능은 미세구조, 즉 전기 전도도를 나타내는 Ni/YSZ grain의 전도 path와 전기화학반응에 관여하는 기공크기와 함량에 크게 의존한다. 그런데 Ni/

YSZ 연료극은 제조할 때 대부분 submicron NiO와 YSZ을 일반적인 혼합방법으로 혼합하여 고상반응법으로 합성한 후 일정한 온도에서 환원처리 하여 Ni/YSZ로 사용하고 있기 때문에 불균일 혼합으로 반응이 일어나는 Ni, YSZ 입자와 기공의 삼상계면이 충분히 확보되지 못하여 소재가 갖고 있는 고유의 전기화학적 특성을 나타내기 어려운 문제점이 있다.⁸⁾

연료극의 촉매활성과 안정성을 향상시키기 위해 활성 금속과 합금화하는 방법이 제안되었고, Kim등은⁹⁾ Cu/Ni의 함량에 따른 연료극 적용 결과 약간의 카본이 증착되지만 시간에 따라 출력밀도가 향상되는 것을 보고하였다. 또한 Lee등은¹⁰⁾ Cu/Ni 또는 Cu/Co로 구성된 연료극 적용을 통해 단일 금속으로 이루어진 연료극보다 카본형성이 감소하는 것을 확인하였고 Gorte등¹¹⁾은 전기도금법을 사용하여 Cu를 첨가 시 C-C 생성반응에 대한 낮은 촉매활성으로 탄소침적이 억제되지만 Cu 입자가 Ni 입자 표면에 코팅되어 3상 계면이 줄어들어 낮은 성능을 나타낸다고 보고한 바 있다.

[†]Corresponding author : Byung-Hyun Choi

E-mail : bhchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2441 Fax : +82-2-3282-2460

또한 Ni-YSZ cermet을 사용하여 장시간 운전 시 Ni 입자의 조대화에 의해 성능이 저하되는 단점을 해결코자 Ni-YSZ core-shell 구조의 연료극을 사용하여 균일한 입자 분포를 통해 전기화학적 성능이 향상되는 연구결과가 보고되었다.¹²⁾ 이러한 core-shell을 제조하기 위해 다양한 방법들이 적용되고 있지만 core-shell 입자의 크기가 수 μm 이상이고 형상이 제어되지 않는 문제점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 촉매활성을 증가시키고 균일 구조를 갖는 연료극을 제조하기 위해 하이dra진 환원법을 통해 높은 활성을 가진 Fe를 Ni에 합금화된 구형 분말을 합성하였고, 동시에 계면활성제를 첨가하여 나노 크기의 구형 0.95 Ni-0.05 Fe/YSZ core-shell 분말을 제조하였다. 또한 제조된 연료극을 다전지식 SOFC에 적용하기 위해 전사법^{13,14)} 셀-스택을 제작한 후, 전기화학적 성능에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

Ni-Fe/YSZ core-shell 합성 원료물질로는 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98% purity, DAEJUNG, Korea), $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98% purity, DAEJUNG, Korea), YSZ sol, Cetyltrimethyl ammonium bromide (99% purity, Sigma-Aldrich, USA, 이하 CTAB)를 사용하였으며, Hydrazine (DAEJUNG, Korea)과 NaOH(DAEJUNG, Korea)을 이용하여 합성하였다. 이때 YSZ은 $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 수열합성법으로 합성한 20 ~ 70 nm의 크기를 갖는 sol을 사용하여 core-shell 구조의 연료극 분말을 합성하였다.

합성된 core-shell 분말의 형상을 확인코자 FIB(LECO RC 612, Helios, America), HR-TEM(JEM-4010, 400kV JEOL, Japan) 및 EDS를 사용하여 제조된 core-shell 분말의 상 분석 및 미세구조 분석을 실시하였다. 또한 제조된 복합체 연료극의 미세구조와 물성간의 상관관계를 알아보기 위해 Ni-YSZ 복합체의 전기 전도도는 환원 분위기에서 DC 4 probe법을 사용하여 측정하였다.

다전지식 셀-스택은 반소된 다공성 세라믹 지지체 위에 구성소재 전사지를 이용하여 연료극/전해질을 적층한 후, 대기 분위기 1400°C에서 4 시간 소결하였고, 공기극/연결재 전사지 적층 후, 대기분위기 1250°C에서 2 시간 소결하여 SIS-SOFC를 제작하였다. 다전지 셀-스택의 출력특성은 연료로 3% 가습수소와 산화제로 공기를 사용하여 650°C에서 800°C의 온도범위에서 Potentiostat / Galvanostat (PLZ 664WA, KIKUSUI, Japan)을 사용하여 galvano-dynamic mode로 전류-전압 특성을 측정하였다. 셀-스택의 전기화학적 성능의 경우 임피던스 측정장비(SP-300, Bio Logic, France)를 사용하여 0.1 Hz ~ 500 kHz 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 FIB를 사용하여 core-shell을 형성한 분말의 횡단면을 나타내었다. 계면활성제 흡착특성에 의해 0.95Ni-0.05Fe가 치밀한 구조로 core를 형성하였고, 그 주위에 YSZ이 core 표면에 균일하게 흡착되어 있는 것을 확인하였다. 계면활성제 흡착단계는 단분자층 흡착단계와 일정 반응 시간 이후 사슬기 흡착단계로 구분되어 진다. 저농도 계면활성제의 경우 고분자 사슬기의 흡착력에 의해 Ni-Fe와 YSZ 입자 사이에 가교역할을 통해 두 입자간 흡착을 촉진시킨다고 보고된 바 있고,¹⁵⁾ 이를 통해 균일한 core-shell morphology를 형성한 것으로 판단되어 진다.

0.95Ni-0.05Fe alloy와 YSZ을 계면활성제를 첨가하여 제조한 0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell 형상을 Fig. 2(a)에 나타내었다. 합성되어진 core-shell 분말을 1400°C에서 열처리 할 경우 core에 위치한 0.95Ni-0.05Fe alloy가 서로 연결되며 전도 path를 형성하고, YSZ 입자는 표면에서 소결이 이루어지는 것을 확인하였고, 이를 통해 장기 운전 시 조대화를 억제하여 균일구조를 형성하는 것으로 사료되어 진다.

Fig. 3에는 CH_4 를 연료로 사용했을 때 core-shell 연료극

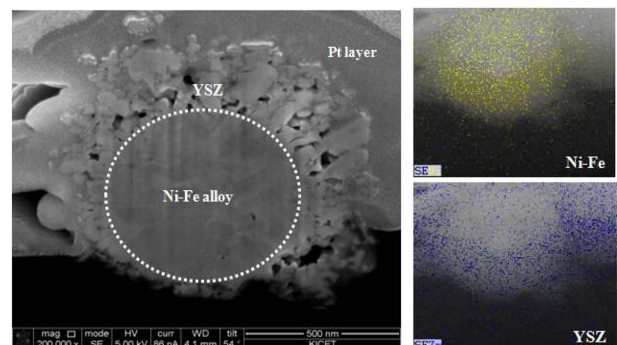


Fig. 1. EDS mapping analysis of the cross-section of the Ni-Fe/YSZ core-shell particle.

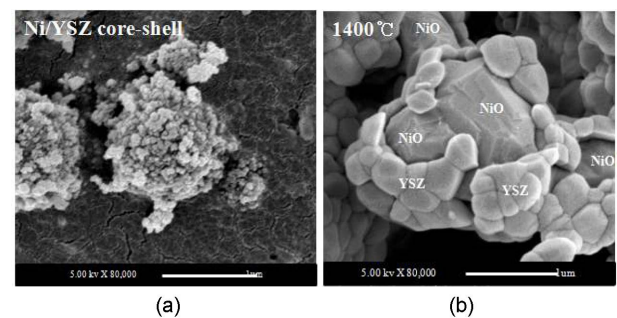


Fig. 2. SEM image of the Ni-Fe/YSZ core-shell particle prepared by adding a surfactant (a) after synthesis and (b) after heat treatment at 1400°C.

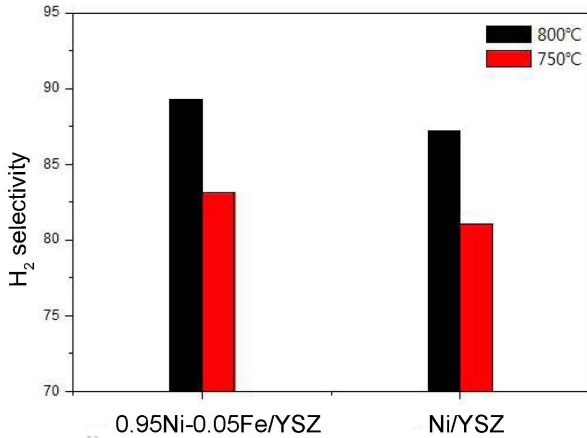


Fig. 3. H₂ selectivity of Ni-YSZ cermet and Ni-Fe/YSZ core-shell anode.

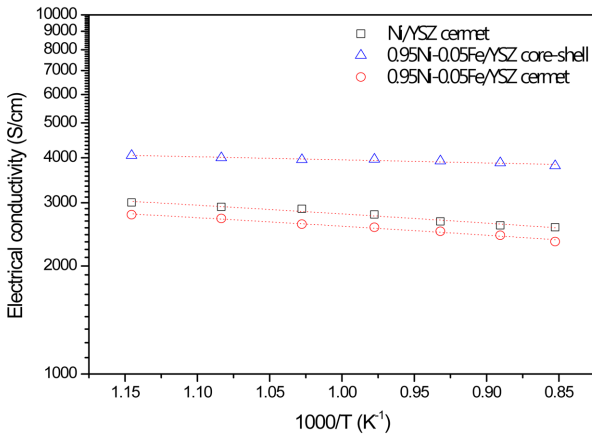


Fig. 4. Electrical conductivity vs. $1000/T$ temperature curves of the Ni/YSZ cermet, 0.95Ni-0.05Fe/YSZ cermet and 0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell anode.

과 Ni/YSZ cermet의 수소선택성을 나타내었다. Core-shell 연료극과 Ni/YSZ cermet의 경우 800°C에서 각각 89.3 및 87.2%의 수소선택성을 나타내었고, 이는 높은 활성을 가진 Fe 첨가에 의해 촉매특성이 향상되어 나타난 결과로 판단되어 진다.

0.95Ni - 0.05Fe/YSZ core-shell 연료극을 1400°C에서 소결한 후 600°C에서 900°C까지 H₂ 분위기에서 전기 전도도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 이때 제조된 연료극의 특성을 파악하기 위해, 상용 NiO 및 YSZ(FCM, USA) 분말을 사용하여 Ni/YSZ cermet 연료극을 동일조건으로 열처리하여 비교 시편으로 사용하였다. 0.95Ni - 0.05Fe/YSZ core-shell, 0.95Ni-0.05Fe/YSZ cermet 및 Ni/YSZ cermet 연료극의 경우 800°C에서 각각 3,962, 2,560 및 2,779 S·cm⁻¹의 전기 전도도를 나타내었다. 전기 전도도가 낮은 Fe를 첨가하여 제작한 0.95Ni - 0.05Fe/YSZ cermet의 경우 Ni/YSZ cermet에 비해 전도도가 감소하는 경향을 나타내었다. 반면 core-

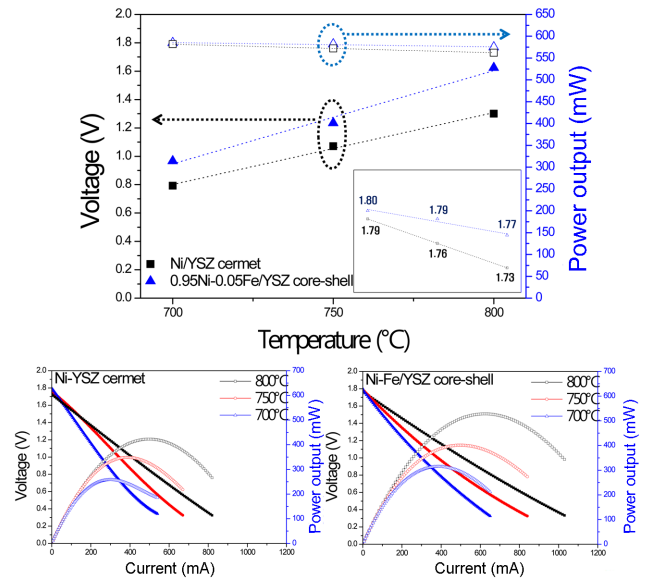


Fig. 5. Voltage and power density vs. temperature of the SIS-SOFCs according to Ni/YSZ cermet and 0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell anode with humidified H₂ as fuel and ambient air as oxidant from 750 and 800°C.

shell 연료극의 경우 균일 분포된 Ni-Fe와 YSZ에 의해 입성장이 서로 억제되어 균일한 구조 morphology 형성을 통해 Ni/YSZ cermet에 비해 높은 전도도 값을 나타내었고, 기공률 측정결과 core-shell 연료극 및 Ni/YSZ cell은 각각 0.45 및 1.13%로 Fe 첨가 시 소결성이 증가하는 것으로 사료되어 진다. 이는 Rahaman등이 보고한 바와 같이 나노 구조를 형성한 anode core-shell 분말의 결정립이 작고 열처리 과정에서 입자들이 서로 접촉하여 망목(network)이 형성되면서 치밀화와 입성장이 억제되었다는 것과 일치하는 결과이다.¹⁶⁾

0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell 및 Ni/YSZ cermet 연료극을 적용한 다전지식 2 셀-스택에서 연료로 3% 가습수소를 사용하고 산화제로 공기를 사용했을 때, 측정온도에 따른 OCV 및 출력밀도를 Fig. 5에 나타내었다. 800 및 750°C에서 측정된 OCV는 이론 값보다 낮은 값을 나타내었고, 이는 Pillai등은¹⁷⁾ 다전지식 모듈에서 OCV값은 일반적으로 800°C에서 셀당 0.91에서 0.96V를 나타내고, 이는 모듈의 끝 부분의 밀봉부분과 연결재를 통해 일어나는 leak에 의해 일어난다고 보고한 바 있고, 본 연구에서 사용한 구성소재 전사지를 단전지 셀에 적용 시 1.1 V의 OCV 값을 나타내는 것을 보고한바 있다.¹⁸⁾ 0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell 및 Ni/YSZ cermet 연료극의 최대출력은 각각 528.0 mW 및 422.4 mW를 나타내었다. 이는 기공률 측정결과에서와 같이 Fe가 첨가된 core-shell 연료극의 소결성이 향상되고, YSZ 입자에 의해 Ni 성장이 제어되었기 때문에 나타난 결과로 사료되어 진다.

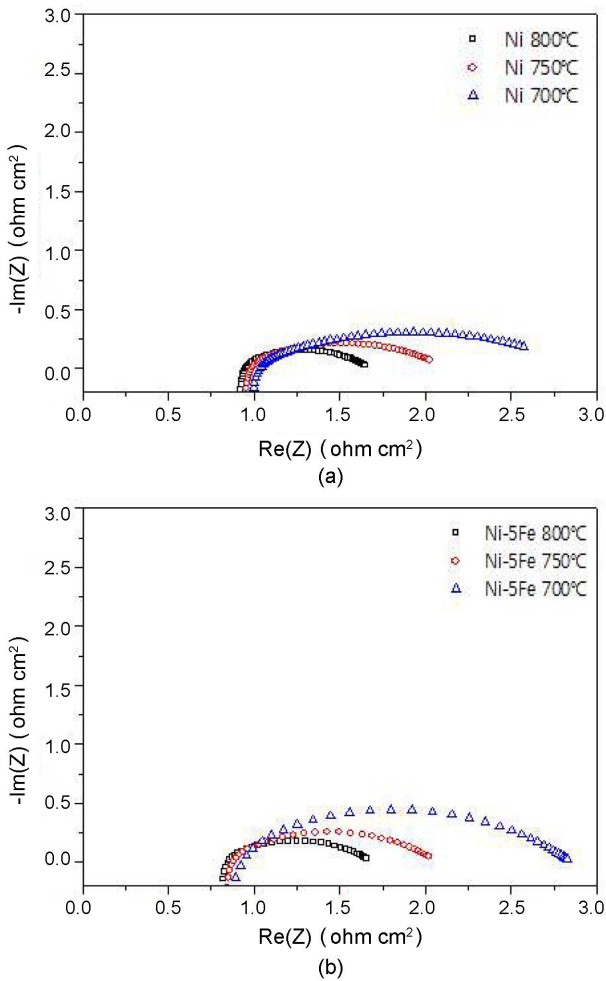


Fig. 6. AC impedance spectra of SIS-SOFCs according to (a) Ni/YSZ cermet and (b) 0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell anode with humidified H₂ as fuel and ambient air as oxidant from 750 and 800°C.

0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell 및 Ni/YSZ cermet 연료극을 적용한 다전지식 셀-스택의 임피던스 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 다전지식 셀-스택에서 임피던스 측정의 경우 Pillai *et al.*¹⁶⁾이 임피던스 값을 분석하기 위해 제시한 방법에 따라 측정된 저항 값을 적층된 셀 개수로 나누었고, 이를 다시 셀-스택의 유효면적을 곱하여 나타내었다. 전체 스택의 임피던스의 경우 high frequency에서 실수축과 교차하는 지점이 셀의 ohmic resistance이며 low frequency로부터 나타나는 arc는 polarization resistance를 의미한다. 0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell 및 Ni/YSZ cermet 연료극 사용 시 800°C에서 ohmic resistance는 각각 0.84 Ω·cm² 및 0.94 Ω·cm²을 나타내었고, polarization resistance는 각각 0.82 Ω·cm² 및 0.71 Ω·cm²을 나타내었다. 이는 core-shell 연료극의 경우 Fe 첨가로 인해 소결성이 증가하여 계면 접합이 향상되어 ohmic resistance는 감소하게 된다. 반면

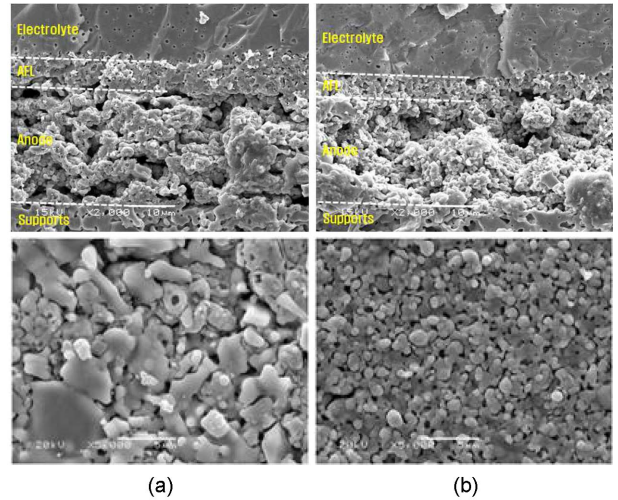


Fig. 7. Cross-sectional image of a region showing (a) Ni/YSZ cermet anode, AFL and electrolyte and (b) 0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell anode, AFL and electrolyte of the SIS-SOFCs.

polarization resistance의 증가의 경우 core-shell 연료극은 Ni-Fe metal alloy 사용함에 따라 환원 시 부피수축이 억제되어 미세기공은 증가하지만 전체 기공형성량의 감소로 인한 결과로 판단되어지며, 향후 기공형성제 첨가량에 따른 연구가 필요할 것으로 사료되어진다.

Fig. 7에 측정이 종료된 0.95Ni-0.05Fe/YSZ core-shell 및 Ni/YSZ cermet 연료극을 사용한 2 cell-stack의 횡단면 및 연료극 표면의 미세구조를 나타내었다. Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 Ni/YSZ cermet 연료극을 사용한 경우 다공성 세라믹 지지체와 연료극 계면 사이에서 crack이 발생하는 것을 확인하였다. Ni/YSZ cermet 연료극 표면의 경우 Ni 입자의 조대화로 인해 전도 path와 반응면적이 감소하게 되어 성능저하를 나타내게 된다. 반면 Fig. 7(b)에 나타난 바와 같이 core-shell 연료극 사용 시 Fe 첨가로 인한 소결성 증가로 인해 계면 간 접합이 우수함을 확인하였다. Core-shell 연료극 표면의 경우 Ni과 YSZ이 균일한 분포를 나타내었고, Ni 입자의 성장을 억제하여 성능을 향상시키는 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

균일한 미세구조와 촉매활성을 갖는 Ni-Fe/YSZ core-shell 연료극을 전사지로 적층하여 다전지식 셀-스택을 제작한 후 연료극이 셀 성능에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

Core-shell 연료극은 Ni/YSZ cermet 연료극 보다 소결성이 향상되어 높은 전기 전도도를 나타내었고, 셀-스택에서 출력은 약 1.3배 증가하고, 계면 간 접합이 우수하여 높은 개방회로 전압을 나타내었다. Core-shell 연료극의 경

우 Ni과 YSZ이 균일한 구조로 배열하며 Ni 입자의 성장을 억제하여 성능이 향상되었다.

또한 임피던스 분석결과 core-shell 연료극 사용 시 셀-스택의 큰 영향을 주는 ohmic resistance는 감소하는 경향을 나타내었지만, polarization resistance는 증가하는 경향을 확인하였다.

Acknowledgment

This research was also supported by a grant from the Fundamental R&D Program for Core Technology of Materials funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy, Republic of Korea. (Grant. No. 10037152)

REFERENCES

1. 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," *Nat. Mater.*, **3** 17-27 (2004).
2. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "A Reivew on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Eng. A*, **362** [1-2] 1229-39 (2003).
3. G. B. Barbi and C. M. Mari, "High Temperature Water Electrolysis: Cathodic Behavior of Pt/yttria Stabilized Zirconia(ysz) Interface," *Solid State Ionics*, **6** [4] 341-51 (1982).
4. S. P. Jiang and S. H. Chan, "A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Sci.*, **39** [14] 4405-39 (2004).
5. Y. T. An, M. J. Ji, S. M. Park, S. H. Shin, H. J. Hwang, and B. H. Choi, "Fabrication and Cell Properties of Flattened Tube Segmented-in-series Solid Oxide Fuel Cell-stack Using Decalcomania Paper," *Kor. J. Mater. Res.*, **23** [3] 206-10 (2013).
6. S. T. Park, B. Y. Choi, M. J. Ji, Y. T. An, and H. J. Choi, "Effects of Ca-source on the Sintering and Electrical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **48** [3] 246-50 (2011).
7. S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, and S. A. Hong, "Improvement of Anode Performance by Surface Modification for Solid Oxide Fuel Cell Running on Hydrocarbon Fuel," *J. Power Sources*, **136** [1] 30-6 (2004).
8. M. Marinsek, K. Zupan, and J. Macek, "Preparation of Ni-YSZ Composite Materials for Solid Oxide Fuel Cell Anodes by the Gel-precipitation," *J. Power Sources*, **86** [1-2] 383-89 (2000).
9. H. Kim, C. Lu, W. L. Worrel, 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).
10. S. Lee, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "A Study of SOFC Anodes Based on Cu-Ni and Cu-Co Bimetallics in CeO_2 YSZ," *J. Electrochem. Soc.*, **151** [9] A1319-23 (2004).
11. R. J. Gorte, H. Kim, and J. M. Vohs, "Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbon," *J. Power Sources*, **106** [1-2] 10-5 (2002).
12. T. Kawashima and M. Hishinuma, "Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulate Composites Using Percolation Theory," *Mater. Trans., JIM*, **37** [7] 1397-403 (1996)
13. Y. T. An, B. H. Choi, M. J. Ji, K. J. Lee, and H. J. Hwang, "New Fabrication Technique for a Ni-YSZ Composite Anode from a Core-shell Structured Particle," *Solid State Ionics*, **207** 64-8 (2012).
14. Y. T. An, M. J. Ji, K. H. Seol, H. J. Hwang, E. Park, and B. H. Choi, "Characteristics of Flat-tubular Ceramic Supported Segmented-in-series Solid Oxide Fuel Cell on All Sides Laminating Using Decalcomania Method," *J. Power Sources*, **262** 323-27 (2014).
15. M. G. Song, J. Y. Kim, and J. D. Kim, "The Dispersion Properties of Precipitated Calcium Carbonate Suspensions Adsorbed with Alkyl Polyglycoside in Aqueous Medium," *J. Colloid Interface*, **226** [1] 83-90 (2000).
16. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*; pp. 620-85, Vol. 10, New York, 1995.
17. M. R. Pillai, D. Gostovoc, I. Kim, and S. A. Barnett, "Short-period Segmented-in-series Solid Oxide Fuel Cells on Flattened Tube Supports," *J. Power Sources*, **163** [2] 960-65 (2007).
18. H. R. Cho, B. H. Choi, Y. T. An, S. H. Baek, K. C. Roh, and S. M. Park, "Densification and Electrochemical Properties of YSZ Electrolyte Decalcomania Paper for SOFCs by Decalcomania," *Kor. J. Met. Mater.*, **50** [9] 685-90 (2012).