

구형 Ni과 나노 YSZ Powder를 이용하여 제조한 Ni/YSZ Core-shell의 SOFC 연료극 특성

최병현 · 구자빈 · 설광희 · 지미정[†]

한국세라믹기술원 에너지소재센터

Characteristics of SOFC Anode of Ni/YSZ Core-shell Manufactured Using Spherical Ni and Nano YSZ Powders

Byung-Hyun Choi, Ja-Bin Koo, Kwang-Hee Seol, Mi-Jung Ji[†]

Energy Material Center, Korea Institute of Ceramics Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

[†]Corresponding author :
philipa@kicet.re.kr

Received 5 December, 2016
Revised 28 December, 2016
Accepted 28 February, 2017

Abstract >> We reviewed the electrical properties of SOFC anode manufactured using spherical Ni and nano YSZ powder. When core-shell is fabricated by using submicron Ni as core and nano-sized YSZ as shell for SOFC anode, the electrical conductivity of the 0.2 μm Ni-YSZ core-shell was 3 times higher than that of 1.0 μm NiO or 1.0 μm Ni-YSZ. Hydrogen selectivity was similar at 800°C, but hydrogen selectivity and methane conversion rate under 750°C was 10~25% higher, Power density was more than 2 times, ASR was about 1/3, when exposed to H₂ atmosphere at 750°C for a long time, Ni particles did not have any growth or cut off conduction path.

Key words : Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물연료전지), Ni-YSZ Core-shell(Ni-YSZ 코어 셸), Mechano-fusion(메카노퓨전), Surfactant(면활성제), Hydrogen selectivity(수소선택성), Methane conversion ratio(메탄전환율), Electrical conductivity(전기전도도), Power density(출력밀도), Ohmic resistance(옴저항)

1. 서론

고체산화물연료전지(SOFC)의 연료극(anode)은 연료극과 접하고 있는 전해질 및 연료극 내의 기공등으로 형성된 삼상계면에서 연료와의 전기화학적으로 반응하여 전자와 물을 생성시키고, 전자를 외부로 전달하는 역할을 한다. 따라서 연료극은 전자전도도와 이온전도도가 우수해야 하며 또한 원활하게 연료

(gas)를 공급할 수 있도록 충분한 기공을 갖고 있어야 한다¹⁻³⁾.

연료극 성능은 연료극의 구성성분의 grain 크기와 분포, 기공 크기와 분포에 크게 의존한다. 즉 전기전도도를 나타내는 연료극, grain의 전도 path, 전기화학반응에 관여하는 기공크기별 구성분의 함량에 크게 의존한다.

한편, Ni-YSZ의 열화는 통상적으로 Ni 입자가 조

대화되어 전도도 path가 끊기거나 한번 끊긴 전도 path는 재구축되지 않기 때문에 계속적으로 열화가 진행된다⁴⁾. 또한 NiO가 Ni로 환원될 때 수반되는 부피 변화에 의해 미세구조가 변화되는데 변화된 구조는 재구축이 되지 않는다⁴⁾. 외부적으로 열화는 연료로 공급되는 탄화수소계 연료에서의 carbon deposition으로 저온에서 metal dust 현상이 발생하여 구조가 파괴되는 현상이 일어난다^{5,6)}.

그런데 Ni/YSZ 연료극은 제조할 때 대부분이 sub-micron 크기의 NiO와 YSZ를 일반적인 혼합방법으로 혼합하여 고상반응시킨 후, 일정한 온도에서 Ni/YSZ로 환원처리 하여 사용한다. 위와같은 방법으로 연료극을 제조하며 Ni과 YSZ grain의 분포와 크기가 불균일하게 되고, 기공의 크기도 작고 불균일하게 되는 문제점이 있다⁷⁾. 또한 불균일한 Ni-YSZ 연료극을 장시간 운전 시 Ni입자가 조대화되고, 전도 path가 끊기게 되며 또한 carbon deposition이 일어나 SOFC 성능을 저하시킨다. 그래서 T. Kacva Shima 등은 균일한 구조의 연료극을 사용, 위의 문제점을 해결하였음을 보고한바 있다⁸⁾. 또한 core-shell을 제조하기 위해 다양한 방법들이 제안되고 있지만 core-shell 입자의 크기가 수 μm 이상이고 형상이 제어되지 않는 문제점을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 Ni입자의 조대화, NiO입자의 환원에서 부피변화, 탄화수소계에서 carbon deposition을 제어하고자 나노크기의 균일 구조를 가진 Ni 분말을 hydrazine reduction법으로 submicro 크기의 Ni을, 수열합성법으로 10~50 nm을 합성한 후, 이를 이용하여 고속혼합법이나 계면활성제를 첨가하여 Ni-YSZ core-shell을 제조해 연료극으로 사용하고, 그에 따른 전기전도도, 수소선택성, 메탄전환율, Power density, ASR 및 장기내구성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험

Ni-YSZ core-shell 연료극을 제조하기 위한 source 는 전보에서 보고한 Hydrazine reduction법으로 합성

한 0.2와 0.4 및 1.0 μm 입자크기 Ni과 수열합성법으로 제조한 10~50 nm 크기의 YSZ을 사용하였다^{1,9-11)}.

일반적인 혼합은 planetary mill하여 ZrO₂ ball : 용매 : 시료를 1.0 : 1.2 : 0.8 부피비로 넣고 5시간 혼합하였다. 계면활성제(CTAB, 99% 순도, Sigma-Aldrich USA)를 첨가하여 Ni-YSZ core-shell을 제조한 경우는 Zeta Potentials값을 적용하여 합성하였고, 고속혼합에 의한 core-shell 제조는 mechano-fusion 장치 (Nobita, Hosokawa Micron Corp., Japan)를 사용하여 혼합속도 7000 rpm로 20분간 혼합하여 제조하였다. 위의 모든 혼합 제조방법에서 Ni과 YSZ의 비는 무게비로 60:40이었다.

전기전도도는 Ni/YSZ core-shell 분말을 사용 bar 형(0.7×0.3×0.7cm)으로 300 kgf/cm²으로 1차 성형한 후 CIP로 2000 kgf/cm²의 압력으로 성형 후 1400°C에서 2시간 소결하여 측정하였다. 측정시편은 접촉 저항을 줄이기 위해 Pt paste를 바른 후 Pt wire를 연결하여 4-probe법에 의해 H₂ 분위기에서 측정하였다.

셀 제조는 우선 제조한 core-shell 연료극 분말과 기공형성제 carbon을 85 : 15(wt.%)로 혼합하여 Cell 형태로 일축성형하여 지지체로 성형하고, 1200°C에서 2시간 반소하였다. 반소된 연료극 위에 연료극 기능층과 전해질로는 동일 조건의 Ni-YSZ core-shell의 분말을 사용하여 screen printing하여 적층(Ni:YSZ=1:2.33)한 후, 대기분위에서 1450°C에서 2시간 소결하였다. 1450°C로 소결한 시료에 공기극 기능층(YSZ:LSM=50:50)과 공기극을 적층하였다. 공기극은 LSM (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, Fuel Cell Materials, USA)에 carbon black을 85:15의 무게비로 첨가하고, 공기극 기능층은 앞선 조성대로 paste화 한 후 적층한 후, 대기분위에서 1250°C로 2시간 동시 소결하여 단전지를 제작하였다. 적층된 단전지 구조는 Ni-YSZ core-shell 또는 Ni-YSZ 연료극/Ni-YSZ 기능층/YSZ 전해질/YSZ/LSM 기능층/LSM 공기극이었다.

합성된 core-shell분말로 소결된 단전지의 형상을 확인코자 SEM (JEOL, JSM-6380, Japan)으로 관찰하였다.

수소선택성과 메탄전환율은 우선 quartz reactor를

통과한 반응가스의 농도를 micro gas chromatography를 이용하여 측정 후 계산식을 이용하여 메탄전환율과 수소선택성을 계산하여 나타내었다. 평가에 사용한 촉매분말은 상용의 quartz 분말에 1/10 비율로 희석한 후 quartz wool을 이용하여 quartz reactor 내에 장착하였다. 여기에 반응가스로 메탄과 산소 그리고 희석가스로 아르곤을 혼합하여 주입한 후 reactor를 통과한 반응가스를 micro GC를 이용하여 분석하였다.

단전지 셀의 출력 특성은 연료로 3% 가습 수소와 공기를 공급하며 700~800°C에서 Potentio-stat/Galvanostat (PLZ 664WA, Kikusui, Japan)을 사용하여 galvanodynamic mode로 전류-전압 특성을 측정하였고, 전기화학적 성능은 임피던스(SP-300, Bio Logic, France)를 사용하여 100 kHz~10 mHz 범위에서 측정하였다. 이때, amplitude는 100 mV였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제목

다양한 합성방법 즉 일반적인 혼합방법(typical mixing)으로 합성한 Ni-YSZ 연료극과 계면활성제(surfactant)를 이용하여 합성한 Ni/YSZ core-shell 및 고속혼합법(mechano-fusion method)으로 합성한 Ni-YSZ

core-shell에 대해 전기전도도를 측정하고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

일반적인 합성방법으로 합성한 NiO-YSZ과 Ni-YSZ anode의 전기전도도는 800°C에서 각각 약 1200 S/cm과 2730 S/cm였다. 산화물 NiO를 사용한 경우와 금속 Ni를 사용한 경우는 크게 차이가 났는데, 이는 NiO와 YSZ을 소결하면 Ni보다 치밀한 소결밀도를 얻을 수 있으나 고온 환원 처리하게 되면 NiO가 Ni로 전환되면서 Fig. 5의 (a) 1hr의 미세구조처럼 volume 수축으로 인한 미세 crack 및 간극이 생겨 전도 path에 영향을 주었기 때문이라 사료된다.

또한 계면활성제를 이용하여 합성한 Ni-YSZ core-shell은 약 3330 S/cm였고, 고속혼합법으로 합성한 Ni-YSZ core-shell의 전기전도도는 800°C에서 Ni의 평균입자크기가 1.0 μm일 때, 2850 S/cm, Ni 입자크기가 0.2 μm일 때는, 약 3950 S/cm로 높은 값을 나타내었다. 위와같이 일반적인 Ni-YSZ 혼합 연료극과 Ni-YSZ core-shell 연료극의 전기전도도에서 큰차이를 나타내는 것은 Fig. 5에서 보여주듯이 Ni과 YSZ을 일반적인 혼합방법의 경우 Ni과 YSZ이 불균일하게 섞여 있고, 또한, 불균일한 YSZ이 서로 뭉쳐 소결됨으로써 큰 grain을 형성하였으나, 계면활성제 첨가나 고속혼합법으로 sub-micron 입자크기를 갖는 금속 Ni을 코어로 하고, 나노크기를 갖는 YSZ이 그 주위를 감싸서 shell을 형성하게 한 Ni-YSZ core-shell 소결하면 Ni과 YSZ의 grain 연결도가 우수하게 되어 전체적으로 균일한 미세구조를 가져 전도 path가 짧아지고, 자유전자의 scattering이 감소하게 된다.

한편, 전체적으로 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 감소하는 경향은 H₂ 분위기로 작동하면, 소결시의 NiO나 일부 표면이 산화된 Ni가 완전하게 Ni 금속으로 전환되어 Ni의 자유전자가 lattice vibration에 의해 scattering되어 mean free path를 감소시키는 hopping mechanism에 따른 결과이다.

SOFC용 anode로서 요구되고 있는 성능중에 연료극에 연료(일반적으로 수소 또는 메탄 사용)가 들어 가면, 연료극과 전해질의 삼상계면에서 공기와 연료

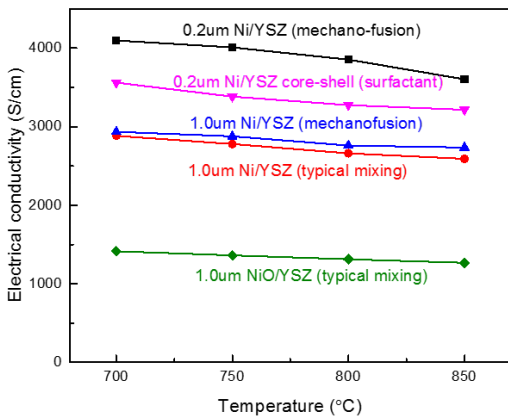


Fig. 1. Electrical conductivity of the anode which is a mixture with Ni-YSZ core-shell manufactured by various methods

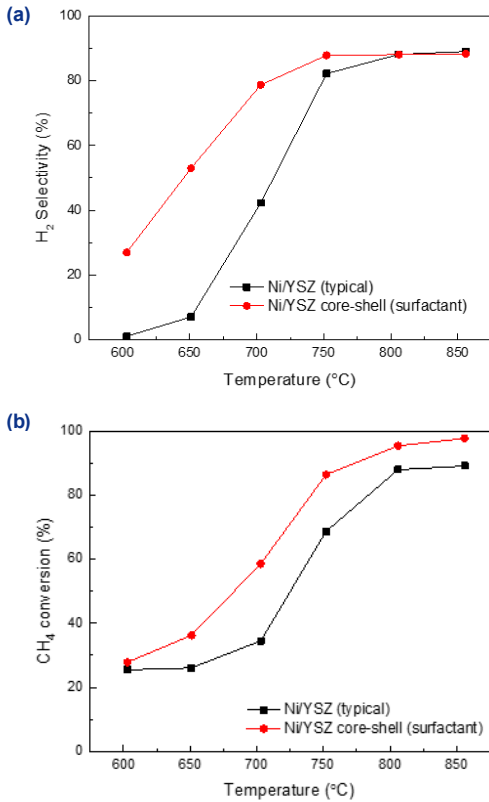


Fig. 2. Ni-YSZ core-shell synthesized by adding surfactant and typically mixed Ni-YSZ (a) hydrogen selectivity and (b) methane conversion

가 반응하여 전자와 물을 생성해야 되기 때문에, 연료극은 수소만을 선택해야하고 메탄의 경우는 메탄에서 수소로 전환을 해야 하는 촉매 특성을 가져야 한다.

따라서 본 연구에서는 hydrazin reduction법으로 제조한 구형 Ni (0.2 μm)과 수열법으로 제조한 YSZ (10~50nm)를 source로 하고 Ni과 YSZ의 비를 6:4 (wt.%)로 하여, 일반적인 방법으로 혼합한 Ni-YSZ 연료극과 계면활성제를 첨가한후 합성한 Ni-YSZ core-shell 나노복합분말에 대해 수소선택성과 메탄 전환율을 평가하고 Fig. 2에 나타내었다.

수소선택성은 작동온도 800°C에서는 일반적으로 혼합한 Ni-YSZ이나 계면활성제를 첨가하여 합성한 Ni-YSZ core-shell이 87.5%로 유사하였으나 750°C 이하의 저온 영역에서는 큰 차이를 나타내었다.

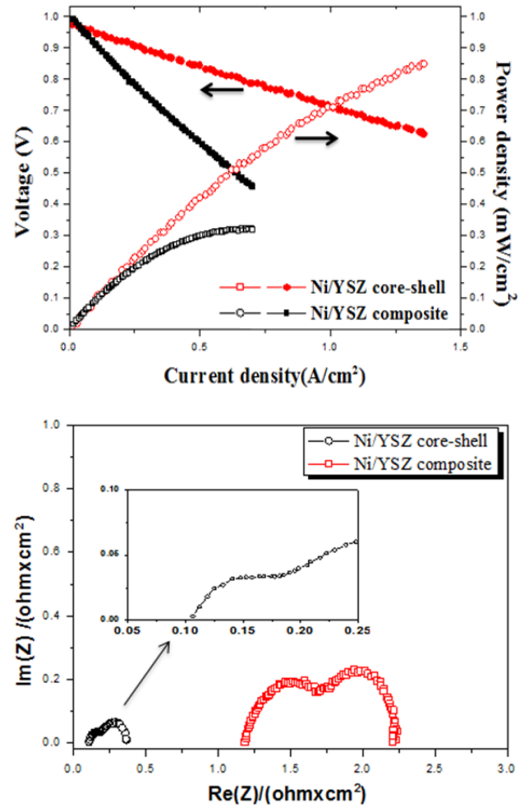


Fig. 3. Single cell manufactured using Ni-YSZ core-shell and Ni-YSZ anode performance and ASR (800°C)

메탄전환율은 계면활성제를 첨가한 Ni-YSZ core-shell 이 일반적으로 혼합한 Ni-YSZ 보다 항상 15~25% 높게 나타나 800°C에서는 93%, 750°C에서는 84.4% (일반 68.6%)를 나타내었다. 또한 750°C 이하의 저온 영역에서도 일반적으로 혼합한 연료극보다 뛰어난 특성을 나타냄을 확인하였다.

통상적으로 SOFC가 작동되는 고온에서 안정한 소재들은 750~800°C 범위에서 촉매특성이 충분하지 만 750°C보다 낮은 온도에서는 촉매 특성이 낮아지게 되는데 이는 소재의 특성으로 인하여 낮아지는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 고속혼합한 Ni-YSZ core-shell 복합분말과 일반적으로 제조한 Ni-YSZ 분말을 연료극으로 하여 단전지를 제작하고, 그 전지의 I-V 특성을 평가하고 그 결과를 나타낸 것이다. 이때 단전지에 사

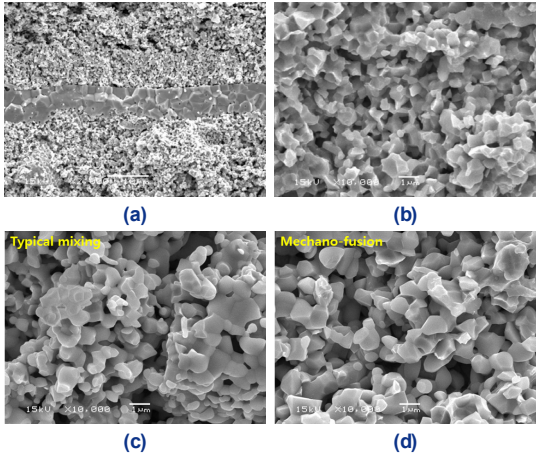


Fig. 4. Single cell manufactured using Ni-YSZ core-shell and Ni-YSZ anode microstructure (a) Single cell cross-section, (b) after sintering anode, (c) after performance measuring commonly mixed anode, (d) after performance measuring core-shell

용한 전해질은 YSZ였고 공기극은 LSM이었다. 800°C에서 측정한 Ni-YSZ core-shell과 Ni-YSZ의 출력의 전압은 크게 차이가 없었지만, 최대출력밀도 (Max Power Density)과 ASR은 크게 차이를 나타내었다. 출력은 Ni-YSZ core-shell 경우 850 mW/cm² 였으나 일반적으로 혼합된 Ni-YSZ의 경우는 320 mW/cm²이었다. 또한 기 보고된 바와 같이 계면활성제를 첨가하여 제조한 Ni-YSZ core-shell의 출력은 840 mW/cm²였다.

원래 SOFC의 출력은 공기극을 통해 공기가 들어와서 전해질(YSZ)을 통하여 산소 이온이 이동되고, 연료극의 기공에서 수소와 만나 물을 생성하고 여기서 생성된 전자는 연료극의 Ni를 통해 외부로 전달되어 나타난다. Ni-YSZ core-shell이 Ni-YSZ보다 최대전력밀도가 높게 나타난것은 균일하게 분산되어있는 core-shell 입자가 소결되어 균일하게 Ni과 YSZ grain을 형성(Fig. 5의 (b) 1hr 미세구조 배열 참조)하고, 또한 적당한 크기의 기공이 고르게 분포되어 있는 3차원적인 구조 즉, 반응 site인 삼상계면(TPB)의 유효면적을 확장시켰고, 전도기구인 전도 path를 짧게 했고, 연결도도 증가했기 때문이다.

ASR을 보면 800°C에서 고속혼합과 계면활성제를

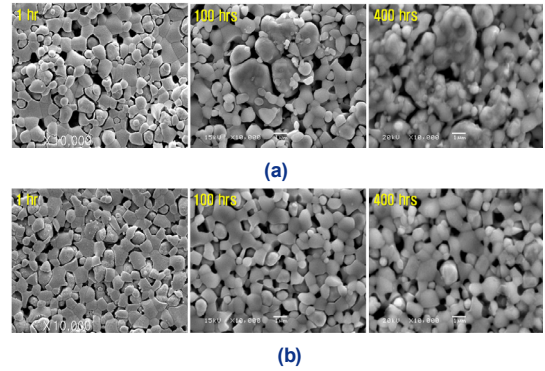


Fig. 5. After measuring the long-term durability of anode microstructure (a) Ni/YSZ and (b) Ni/YSZ core-shell (750°C at H₂ atmosphere)

첨가(ref. 9)하여 Ni-YSZ core-shell 연료극의 경우가 일반적으로 혼합한 Ni-YSZ의 경우보다 매우 낮게 나타났다. Ni-YSZ core-shell 연료극의 ohmic저항과 polarization저항을 합하여 각각 약 0.3과 0.25 Ω·cm² 인데 비하여 일반적으로 혼합한 경우 약 1.2 Ω·cm² 을 나타내었다. 이는 Fig. 4와 5의 미세구조를 보면 core-shell Ni-YSZ 연료극을 이용한 단전지에서 Ni의 조대화가 없고, Ni과 YSZ의 grain도 크기가 균일하고 grain의 주위도 잘 둘러싸고 있고, YSZ도 균일하게 적층되어 있어 출력을 증가시키고 저항도 감소한 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 위의 두 종류 cell을 출력 측정 후 연료극의 단면 미세구조 이미지이다. Cell 단면 (a)를 보면 전해질의 두께는 6~7 μm 정도였고, 치밀하였으며, 연료극기능층은 연료극과 전해질에 잘 matching되어 있고, 공기극기능층은 공기극과 전해질에 matching은 되어있으나 입자들이 상호 확산되어 들어가 있는 구조는 아니었다. 일반적으로 혼합하여 합성한 연료극의 경우 기공의 분포가 불균일하고 크기가 크며 입자가 agglomeration되어 있었으나 고속혼합으로 합성한 연료극은 상대적으로 기공의 크기는 작고 기공분포도 균일하고, Ni와 YSZ grain의 분포도 균일한 것으로 관찰되었다. 출력측정 후에도 기공크기가 균일하고 grain 간의 연결도 우수하였다. 이러한 미세구조는 앞서 언급한 출력성능에 영향을 주었다.

Fig. 5는 일반적인 혼합방법과 고속혼합으로 제작한 연료극에 대해 시간별로 장기안정성을 평가하고 그 이미지를 관찰하여 나타낸 것이다. 고속혼합한 연료극은 수소분위기하에서 100시간이 경과해도 입자의 조대화는 거의 일어나지 않았고 미세구조는 잘 유지하고 있음을 알 수 있다. 400시간이 지나면 기공의 크기가 약간 커진 것으로 보아 Ni 입자가 서로 뭉쳐 일부 조대화가 진행되는 것으로 관찰 되었다. 일반적으로 혼합한 연료극에서는 입자의 분포가 초기부터 균일하지는 못했지만 Ni 입자의 조대화 현상은 발생하지 않았다. 그러나 100시간 수소분위기에 노출되었을 때는 Ni 입자가 서로 뭉쳐서 조대화되어 있는 것을 볼 수 있다. 400시간 후에는 Ni 입자의 조대화 현상이 더욱 진행된 것으로 나타났다.

따라서 고속혼합법 이용하여 Ni-YSZ core-shell 분말을 연료극으로 합성하여 미세구조를 균일하게 제어하였을 때는 균일하게 분산된 YSZ 입자에 의해 Ni가 서로 agglomeration이 일어날 수 있는 구심점을 사전에 차단하여 장시간 수소분위기에 노출되었을 때도 입자가 비대 성장하는 것을 방지할 수 있었다.

4. 결론

SOFC에서 연료극을 제조할 때 일반적인 혼합방법으로 산화물(NiO)이나 금속(Ni)을 YSZ과 혼합하는 것과 계면활성제를 첨가하거나 고속혼합방법으로 submicron 크기의 Ni를 core로 하고 nano 크기의 YSZ를 shell로 하여 core-shell을 제조한 경우

(1) 전기전도도는 고속혼합법으로 제조한 Ni-YSZ core-shell이 가장 높게 나타났다. Core-shell을 제조한 경우 특히 1.0 μm NiO-YSZ보다 0.2 μm Ni-YSZ이 3배나 높은 전기전도도를 나타내었다.

(2) 계면활성제를 첨가하여 제조한 Ni-YSZ core-shell 연료극의 경우 작동온도가 800°C일 때는 일반적 혼합방법으로 제조한 Ni-YSZ과 비교하여 수소선택성은 비슷하였으나 메탄전환율은 10% 정도 차이를 나타냈다. 그러나 750°C 이하의 경우는 수소선택성과 메탄전환율이 10~25% 모두 높게 나타났다.

(3) 출력은 고속혼합과 계면활성제를 첨가하여 제조한 Ni-YSZ core-shell 연료극이 일반적인 혼합방법의 Ni-YSZ보다 2배 이상 높은 출력을 나타냈고 ohmic과 Polarization 저항은 1/3 정도였다.

(4) 고속혼합으로 제조한 Ni-YSZ core-shell 분말을 연료극으로 소결한 후 750°C에서 수소분위기에서 장시간 노출되었을 때 Ni입자가 비대 성장하거나 전도 path가 절단되는 것은 없었다.

SOFC의 연료극으로서 성능이 향상된 것은 일반적인 혼합방법으로 제조한 Ni-YSZ은 기공의 분포가 불균일하고 Ni과 YSZ grain이 agglomeration 되어 있었으나 Ni-YSZ core-shell 입자의 경우는 Ni과 YSZ grain이 균일하게 형성하였고, 또한 기공도 크기가 작고 고르게 분포되어 있는 3차원적인 구조를 가져 전도 path가 짧아지고, 연결도도 증가했기 때문이다.

후 기

This work was supported by the Fundamental R&D Program for Core Technology of Materials (No. 10051066) of the Korea Evaluation Institute of Industrial Technology (KEIT) granted financial resource from the Ministry of Trade, Industry & Energy, Republic of Korea.

References

1. Y. J. Kang, S. K. Hong, Y. T. An, B. H. Choi and M. J. Ji, "Electrical Conductivity of Ni-YSZ Anode for SOFCs According to the Ni Powder Size Variations in Core-Shell Structure", *J. Kor. Meter.*, 53(4), 2015, pp. 287-293.
2. N. Q. Minh and Takehiko, "Chapter 6 - Anode", *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier Science B. V., Netherlands, 1995, pp. 147-160.
3. C. H. Kuo and P. K. Gupta, "Rigidity and Conductivity Percolation Thresholds in Particulate Composites", *Acta Metall. Mater.*, 43 [1] 1995, pp. 397-403.
4. A. Utz, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, "Microstructure stability studies of Ni patterned anodes for SOFC", *Solid State Ionics* 192, 2011, pp. 565-570.

5. S.-D. Kim, H. Moon, S.-H. Hyun, J. Moon, J. Kim, and H.-W. Lee, "Performance and Durability of Ni-coated YSZ Anodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics.*, 177 [9-10], 2006, pp. 931-38.
6. S. P. Jing, "Sintering Behavior of Ni/Y₂O₃-ZrO₂ Cermet Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells", *J. Mater. Sci.*, 2003, pp. 3775-82.
7. 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], 2000, pp. 383-89.
8. T. Kawashima and M. Hishinuma, "Analysis of Electrical Conduction Paths in Ni/YSZ Particulate Composites Using Percolation Theory", *Mater. Trans., JIM*, 37 [7], 1996, pp. 1397-403.
9. M. J Lee, S. K. Hong, B. H. Choi and H. J. Hwang, "Fabrication and performance of solid oxide fuel cell anodes from core-shell structured Ni/yttria-stabilized zirconia (YSZ powder)", *Ceramics International* 42, 2016, pp. 10110-10115.
10. 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, 2012, pp. 64-8.
11. M. J. Lee, B. H. Choi, M. J. Ji, Y. T. An, S. K. Hong, Y. J. Kang, and H. J. Hwang, "Synthesis and Characterization of Spherical Nano Ni(1-x)-M(x=0~0.15)(M=Co, Fe) Alloy Powder for SOFC Anode", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 51(4), 2014, pp. 367-373.