

Ni-YSZ Core-shell에서 Shell의 두께에 따른 SOFC의 출력특성

최병현 · 홍선기 · 지미정[†]

한국세라믹기술원 에너지소재센터

Performance of SOFC According to Thickness of Shell with Ni-YSZ Core-shell

BYUNG-HYUN CHOI, SUN-KI HONG, MI-JUNG JI[†]

Energy material Center, Korea Institute of Ceramics Engineering & Technology, 101 Soho-ro, Jinju 52851, Korea

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

Received 21 November, 2017

Revised 21 November, 2017

Accepted 29 December, 2017

Abstract >> SOFC anode fabricated core-shell using mechano-fusion method using core with submicron size Ni, nano size YSZ for shell. Using prepared core-shell, depending on the thickness of the shell, we studied how the characteristics of sintering and SOFC cell change by sintering the anode. The Ni-YSZ core-shell has a Ni core of 0.5 to 1.2 μm over 2 to 7 YSZ of 15 to 20 nm is, and as the high speed mixing time increases, the YSZ number increases and the shell thickness becomes uniform increased. When the fuel electrode is manufactured with core-shell, it has superior sintering property, has grain of uniform size compared with the one synthesized by general mixing, the falling path is short, the conductors (electrons and ions) connection is excellent, the electrical conductivity has become excellent. The thicker the shell, the lower the electrical conductivity. When the thickness of shell ranged from 46 to 139 nm and 61 to 81 nm, the performance was the highest and the ASR was the smallest.

Key words : Ni-YSZ Core-shell(Ni-YSZ 코어셸), Anode(음극), Solid oxide fuel cell(고체 산화물연료전지), Shell thickness(셸 두께), Mechano-fusion(메카노퓨전), Ohmic resistance(옴저항)

1. 서론

고체산화물연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)의 구성요소 중 연료극(anode)은 700-800°C의 고온, 수소 또는 탄화수소 환원분위기에서 고전도성을 갖추면서, 탄소 피독에 대한 내구성이 있으

면서, 구조적으로 안정해야 한다¹⁻⁴⁾. 또한 연료극, 전해질 및 연료극내의 기공등으로 형성된 삼상계면이 연료와의 전기화학적 산화반응이 일어나는 장소로 충분한 면적을 제공하여야 한다^{1,5)}.

위의 특성을 만족하는 소재로서 현재 일반적으로 사용되고 있는 소재는 전자전도성을 갖는 Ni와

이온전도성을 갖는 YSZ (Stabilize Zirconia Doped Yttrium [8% Y_2O_3 , 92% ZrO_2])가 주로 사용되어 왔다. 그런데 이 두 소재를 혼합하여 소결할 때 불균일하게 혼합이 이루어지면 YSZ grain이 균일하게 성장되지 못하여 Ni 입자가 고온에서 장시간 작동하였을 때 조대화되는 것을 제어하지 못한다. 또한 카본이나 황 등의 불순물에 대한 내구성이 감소되어 연료극 성능을 저하시킬 수 있다. 더욱이, Ni가 metal이 아니고 oxide인 NiO-YSZ의 경우 균일하게 혼합하여 소결하였다 하더라도, SOFC 작동온도에서 초기 환원처리할 때, NiO가 Ni로 환원되면서 부피수축으로 미세 crack과 전도 path의 연결이 끊어져 성능의 저하를 가져온다^{4,6-8}). 그러나 현재 사용 중인 SOFC 연료극의 대부분은 불규칙한 형상을 갖는 submicron 또는 나노크기의 NiO와 YSZ를 사용, 일반적인 혼합방법으로 혼합하여, 고상반응법으로 고온에서 소결한 후 일정한 온도에서 환원처리하여 Ni-YSZ로 하여 사용하고 있다⁹). 위와 같이 불규칙한 입자형상이나 불균일 혼합으로 삼상계면이 적게 확보되거나, 또는 환원 시부터 부피수축 등에 의해 구성소재가 갖고 있는 고유의 성능을 나타내기 어려운 문제점이 있다. 그래서 많은 연구자들이 연료극 성능을 향상시키기 위해 습식공정으로 NiO/YSZ를 나노구조화하거나, NiO 입자를 YSZ(전해질, electrolyte) 매트릭스에 균일하게 분포시킨 합성에 대해 연구보고하였다¹⁰⁻¹⁵). 그러나 습식공정으로부터 유도된 NiO-YSZ 분말은 응집되어 있거나, 복잡한 합성공정을 필요로 한다. 또한 균일한 Ni-YSZ core-shell 구조를 제조하기 위해 다양한 방법들이 적용되고 있지만 core-shell 입자의 크기가 수 μm 이상이고 형상이 제어되지 않는 문제점을 가지고 있다¹⁰⁻¹⁶).

따라서 본 연구에서는 불균일 혼합, 분말의 응집, 소결시 부피수축, Ni의 비대성장등의 문제점을 해결하고자 하였다. Core인 Ni과 shell인 YSZ의 입자크기가 core-shell 형성 morphology에 매우 중요한 인자이고, 이는 단전지의 출력 특성에 크게 영향을 줄 것이다. 그래서 shell 두께에 따라

전기전도도와 출력에 어떤 영향을 주는가를 연구하였다. 연구방법으로는 mechano-fusion법을 사용하여 submicron 크기의 Ni을 core로, nano 크기의 YSZ을 shell로 구성, submicron 크기의 core-shell을 제조하였다. 이때 YSZ shell의 두께에 따라 연료극을 소결하고, 소결과 SOFC 특성이 어떻게 변화되는가를 규명하였다.

연구방법으로는 전보에서 언급한 바와 같이 Ni-YSZ core-shell을 제조하고^{17,18}), shell의 두께에 따른 core-shell을 이용하여 단전지를 제조한 후 전기전도도, 출력, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), 미세구조 및 기공률 등을 평가하여 규명하였다.

2. 실험

Ni가 core이고 YSZ이 shell인 Ni-YSZ core-shell 연료극을 제조하기 위한 source는 Ni(평균 입자크기 1.1 μm , 비표면적 0.6 m^2/g)와 YSZ (8 mol% Y_2O_3 -92 mol% ZrO_2 , 평균 입자크기 18 nm, 비표면적 55 m^2/g)를 사용하였다.

Core-shell 제조는 Ni와 YSZ 분말을 mechano-fusion 장치(Nobita, Hosokawa Micron Corp., Japan)에 넣고 7,000 rpm으로 10, 20 및 30분간 혼합하였다. 이때, Ni과 YSZ의 비는 무게비로 60:40이었다.

셀 제조는 우선 core-shell 연료극 분말과 carbon을 85:15 (wt.%)로 혼합하여 연료극 지지체로 성형한 후, 1,200°C에서 2시간 반소하였다. 반소된 연료극 위에 연료극 기능층(anode functional layer, AFL)과 전해질로는 동일 조성의 Ni-YSZ core-shell의 분말을 사용하여 screen printing하여 적층(Ni:YSZ=1:2.33)한 후, 대기분위에서 1,450°C에서 2시간 동시소결하였다. 1,450°C로 소결한 시료에 공기극 기능층(cathode functional layer [CFL], YSZ:LSM [$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, LSM]=50:50)과 공기극(Cathode)을 적층하여, 1,250°C로 2시간 동시 소결하여 단전지를 제작하였다. 이때 공기극은 LSM:carbon black이 85:15(무게비)였으며, 적층은 paste화하여

사용하였다.

합성된 core-shell 분말의 형상과 소결된 단전지의 미세구조는 FIB (LECO RC 612, Helios, America), HR-TEM (JEM-4010, 400kV, JEOL, Japan) 및 SEM (JEOL, JSM-6380, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

전기전도도는 Ni-YSZ core-shell 분말을 사용 직사각형(0.7×3×0.7 cm)으로 1차(300 kgf/cm²) 성형한 후 CIP로 2차(2000 kgf/cm²)로 성형 후 1,400℃에서 2시간 소결하여 측정하였다. 이때, 측정시편은 Pt wire로 양끝을 연결하여 4-probe법으로 H₂ 분위기에서 측정하였다.

단전지 출력 특성은 수소(3% H₂O)연료와 공기를 흘려보내면서 700-800℃에서 Potentiostat/Galvanostat (PLZ 664WA, Kikusui, Japan)를 사용, galvanodynamic mode로 전류-전압 특성을 측정하였고, 분극특성은 임피던스(SP-300, Bio Logic, France)를 사용하여 100 kHz-10 mHz 범위에서 측정하였다. 이때, amplitude는 100 mV였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 mechano-fusion법으로 제조한 core-shell이 어떤 morphology인지를 확인하기 위해 FIB로 횡단면을 관찰하였고, TEM으로 core-shell에서 shell의 두께를 확인하였다. 그 결과는 Fig. 1에 나타내었다. FIB 횡단면을 보면 core로는 0.5-1.2 μm의 Ni 입자가 있고, 그 주위를 15-20 nm의 YSZ 입자가 둘러싸고 있는데, 고속혼합시간이 짧은 경우 YSZ 입자가 2-3개 적게, 혼합시간이 길어질 때는 입자가 많아 5-7개 둘러싸서 core-shell 형태로 치밀하고 균일하게 이루어짐을 관찰 할 수 있었다. 즉 core-shell에서 둘러싸여 있는 shell의 두께가 혼합공정시간 10, 20 및 30분에 따라 약 46-57 (a), 61-81 (b) 및 97-139 (c) (nm)로 되어있음이 관찰되었다. 또한 core 주위는 YSZ 입자와 YSZ 입자에 의해 연결되어 있었다. 투과주사전자 현미경 이미지를 보면 core로는 Ni이 black color로 나타났고 YSZ 입자는 Ni의 주위를 둘러싸서

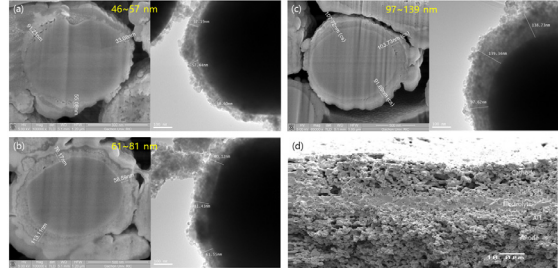


Fig. 1. FIB & HR-TEM Core-shell image produced by Mechano-fusion method and cross section of sintered cell using core-shell (SEM image)

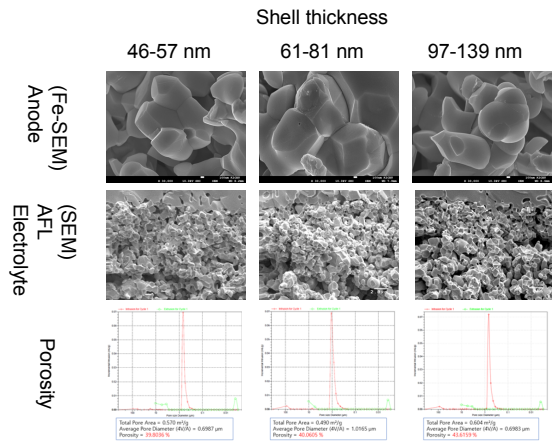


Fig. 2. Microstructure and pore distribution of Anode, AFL according to thickness of shell with Ni-YSZ core-shell powder

투과된 입자 하나하나의 morphology로 관찰되었다.

Core-shell을 이용, 연료극 지지체를 제조하고 그 위에 SOFC 단전지 구성성분을 적층한 후 단전지 cell 단면의 미세구조(d)를 관찰한 결과, 연료극기능층의 두께는 약 10 μm, electrolyte는 약 5-6 μm로 얇고 치밀하게 적층되었다. 연료극은 작고, 큰 기공이 약 40% 이상 분포되고 Ni과 YSZ 입자가 잘 연결된 구조이고, 공기극기능층은 YSZ과 LSM 입자가 연결된 구조로 전해질과 접한 부분에 다소 기공이 존재하였고, 두께는 약 10 μm였다. 공기극은 연료극과 거의 비슷한 형태로 LSM 입자가 연결되어 있고, 연결 사이에 많은 작고 큰 기공들이 존재하였다. 두께는 약 20 μm였다.

Fig. 2는 Ni-YSZ core-shell 분말을 연료극 지지체로 소결하고 FE-SEM과 SEM으로 관찰한 미세 구조와 기공률 측정기를 사용, 기공률, 기공크기 및 기공분포를 측정하여 나타낸 것이다. FE-SEM에 의한 연료극 이미지를 보면 기공률이 약 40% 이상인 부분의 Ni-YSZ grain 연결 상태로 shell 두께가 61-81 nm일 때, 완전하게 소결되어 grain boundary가 뚜렷하고 grain이 균일하게 발달되어 있다. 그러나 46-57 nm일 때는 입자와 입자가 grain을 형성해가고 있는 것이 뚜렷하게 나타나고 있으나 완전하게 grain을 형성하지는 못한 상태이었고, 97-139 nm일 때는 뚜렷하게 grain은 형성되었으나 grain의 크기가 불균일하게 배열되어 있다. 한편 SEM으로 관찰한 결과 연료극기능층의 이미지를 보면 Ni-YSZ grain들의 발달은 앞서 언급한 연료극과 유사하나, 기공은 shell의 두께와 관계없이 전해질 계면 부근에는 작은 기공들이 존재하고 있고, 연료극 부근에는 큰 기공들이 존재하고 있었다. 그러나 연료극기능층의 기공과 치밀도 다르게 나타났는데 shell 두께가 46-57 nm일 때 작은 기공이 많고 일부 큰 기공이 관찰되었고, 61-81 nm일 때 작은 기공이 많고 일부 큰 기공이 존재하는 것은 46-57 nm와 유사하나 연료극 기능층 중심부는 좀 더 치밀한 것으로 관찰되었다. 97-139 nm일 때는 grain 사이에 존재하는 큰 기공과 작은 기공이 많게 관찰되었다. 다른 두께보다도 치밀하지 못하고 core-shell의 shell 두께 따른 측정된 기공률을 보면 두께가 증가함에 따라 기공률은 증가하였고, shell의 두께가 61-81 nm일 때, 전체 기공면적은 가장 작고, 평균기공크기는 가장 크게 나타났다. 기공분포는 shell의 두께와 상관없이 거의 유사하였는데 약 100 μm 범위에서 극히 일부, 10 μm 범위에서 일부, 0.01 μm 이하에서 극히 일부, 그 외는 1-0.1 μm 범위에 대부분이 분포하고 있는 것으로 나타났다. 대략 기공률은 40% 수준이었다.

Table 1은 Ni-YSZ core-shell 연료극의 전기전도도를 평가하여 나타낸 것이다. 이때, core-shell로

Table 1. Electrical conductivity according to the shell thickness with Ni-YSZ core-shell (H₂ atmosphere)

		Commercial mixture	Thickness of shell (nm)		
			46-57	61-81	97-139
Temperature (°C)	700	2,935	-	4,904	3,882
	750	2,878	5,276	4,847	3,772
	800	2,779	-	4,654	3,671

제조한 연료극의 전도도를 비교하기 위해서 일반적으로 혼합한 commercial mixture NiO-YSZ 연료극과 본 연구에서 제조한 Ni-YSZ core-shell의 연료극을 함께 평가하였다. Ni-YSZ core-shell의 전기전도도는 shell의 두께가 얇을수록 전기전도도가 높고, NiO-YSZ commercial mixture보다 1.5-2배 가까운 전기전도도를 나타내는데, 이는 core-shell의 경우가 commercial mixture보다 conductivity path가 짧고 분포가 균일하기 때문이다. 한편 core-shell에서 측정온도가 상승할수록 전기전도도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 측정온도가 상승할수록 전기전도도가 낮아지는 것은 본 연구팀이 이미 보고한 바와같이 metallic 특성을 나타내기 때문이다^{17,18)}.

Fig. 3에는 본 연구에서 제조한 core-shell을 사용 shell 두께별로 연료극 지지체를 제조한 후, 그 위에 연료극기능층, 공기극기능층과 공기극을 적층한 단전지의 작동온도 750°C에서의 출력과 area specific resistance (ASR), 두께가 61-81 nm일 때 작동온도에 따른 출력과 ASR을 나타내었다. Shell의 두께가 46-57 nm에서 61-81 nm로 증가하였을 때, 출력은 거의 유사한 값인 648과 667 mW/cm²를 각각 나타내었다. 그러나 shell 두께가 97-139 nm일 때는 앞에서 언급한 46-57 nm나 61-81 nm보다 훨씬 낮은 값인 483 mW/cm²을 나타내었다. 한편 shell의 두께가 61-81 nm일 때, 작동온도가 700°C, 750°C 및 800°C로 변화시켰을 때, 출력은 작동온도가 증가함에 따라 증가함을 나타내었다. 특히 작동온도 800°C에서는 가장 높은 출력 851 mW/cm²을 나타내었다.

일반적으로 SOFC 단전지 cell에서 임피던스 곡선은 high frequency에서 좌측 반원의 좌측 실수부

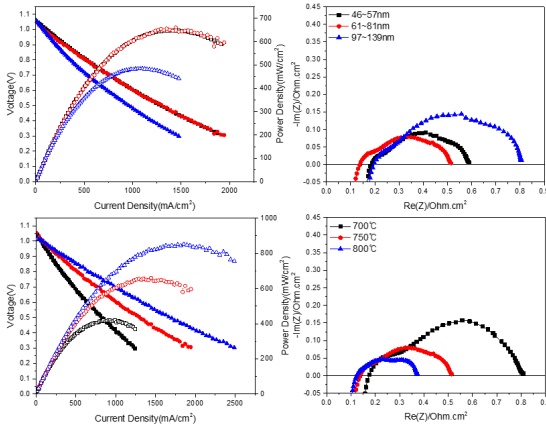


Fig. 3. I-V-P (Performance) and ASR curves of a single cell according to the thickness of shell with Ni-YSZ Core-shell (a), I-V-P (Performance) and ASR curves depending on temperature with thickness of 61-81 nm (b)

시작점을 단위 셀의 ohmic 저항으로, low frequency로부터 좌측 반원의 끝지점과 우측 반원의 시작 지점인 arc는 ohmic 저항과 polarization 저항의 합에 의한 저항으로, 우측 반원의 끝 지점을 ohmic 저항, polarization 저항, concentration 저항의 합에 의한 저항을 나타낸다. 작동온도 750°C에서 shell의 두께에 따른 ASR을 두께가 46-57, 61-81 및 97-139 (nm)일 때, ohmic 저항은 각각 0.188, 0.149, 0.199 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)이고, polarization 저항은 각각 0.400, 0.361, 및 0.605 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)로 ohmic 저항보다 polarization 저항이 shell 두께와 관계없이 나타났다. Shell 두께 61-81 nm일 때 작동온도에 따른 ohmic 저항은 700, 750 및 800 (°C)에서 각각 0.176, 0.149 및 0.125 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)였고, polarization 저항은 각각 0.633, 0.361 및 0.259 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)였다. 작동온도 700°C일 때는, ohmic과 polarization가 크게 나타났으나 작동온도가 750°C와 800°C로 증가하면 크게 작아지는 경향을 나타내었다. 또한 작동온도가 800°C일 때는 polarization 저항이 750°C에서 shell의 두께에 따른 어떤 것보다도 낮게 나타났다. 작동온도가 증가함에 따른 전도기구에 따른 영향으로 판단된다. Ohmic 저항보다 polarization 저항이 크거나 전체적으로 700°C에서 ohmic 저항과 polarization 저항이 큰 것은 전체적인 앞서 Figs. 1 and 2와 Table 1에

서 설명한 바와 같이 미세구조와 전도성에 따른 영향으로 판단된다.

4. 결론

SOFC는 연료극의 삼상계면에서 전기화학반응이 진행되기 때문에 연료극은 고전도성이면서, 균일하고 안정한 구조를 가져야된다. 또한 Ni의 비대성장과 NiO 환원시 부피 감소에 따른 crack이 없어야 된다.

따라서 본 연구에서는 core로 submicron 크기의 Ni과 shell로 나노크기의 YSZ을 사용하여 고속혼합법으로 SOFC anode용 core-shell 분말을 제조하였다. 이때, shell의 두께에 따라 SOFC anode의 소결과 출력 특성이 어떻게 변화되는가를 연구하였다.

Ni-YSZ core-shell은 0.5-1.2 μm 의 Ni core를 15-20 nm 크기의 YSZ이 2-7개 둘러싸고 있으며, 고속혼합시간이 증가함에 따라 YSZ 개수가 증가하여 shell의 두께가 균일하게 증가하였다.

연료극을 core-shell로 제조한 경우는, 일반 혼합으로 합성한 것에 비해 소결이 우수하여 균일한 크기의 grain을 갖게 되어 전도 path가 짧고, 전도체(전자나 이온)의 연결이 우수해 전기전도도가 우수하게 나타났다. shell의 두께가 두꺼울수록 전기전도도는 감소하였다.

Shell의 두께가 46-139 nm 범위에서 61-81 nm일 때, 출력은 가장 높고, ASR는 가장 작았다.

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. 10051006).

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.*, Vol. 3, 2004, pp. 17-27.
2. Z. Zhu and S. C. Deevi, "A Reivew on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 362, No. 1, 2003, pp. 1229-1239.
 3. S. P. Jiang and S. H. Chan, "A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells", *J. Mater. Sci.*, Vol. 39, No. 14, 2004, pp. 4405-4439.
 4. 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.*, Vol. 51, No. 4, 2014, pp. 367-373.
 5. R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin, "Influence of Porous Composite Microstructure on the Processing and Properties of Solid Oxide Fuel Cell Anodes", *Solid State Ionics.*, Vol. 166, No. 3, 2004, pp. 251-259.
 6. T. Fukui, S. Ohara, and K. Mukai, "Long-Term Stability of Ni-YSZ Anode with a New Microstructure Prepared from Composite Powder", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 1, 1998, pp. 120-122.
 7. 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.*, Vol. 177, No. 9, 2006, pp. 931-938.
 8. S. P. Jing, "Sintering Behavior of Ni/Y2O3-ZrO2 Cermet Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells", *J. Mater. Sci.*, Vol. 38, No. 18, 2003, pp. 3775-3782.
 9. 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.*, Vol. 136, No. 1, 2004, pp. 30-36.
 10. M. Marinsek, K. Zupan, and J. Macek, "Preparation of Ni-YSZ Composite Materials for Solid Oxide Fuel Cell Anodes by the Gel-percipitation", *J. Power Sources.*, Vol. 86, No. 1, 2000, pp. 383-389.
 11. P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, and C. Moure, "Processing and characterisation of a fine nickel oxide/zirconia/composite prepared by polymeric", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 23, No. 12, 2003, pp. 2125-2133.
 12. Y. Okawa, T. Matsymoto, T. Doi, and Y. Hirata, "Thermal stability of nanometer-sized NiO and Sm-doped ceria powders", *J. Mater. Res.*, Vol. 17, No. 9, 2002, pp. 2266-2274.
 13. G. Q. Shao, H. Cai, J. R. Xie, X. L. Duan, B. L. Wu, R. Z. Yuan, and J. K. Guo, "Preparation of nanocomposite Ni/YSZ cermet powder by EDTA complexes.gel conversion process", *Mater. Lett.*, Vol. 57, No. 21, 2003, pp. 3287-3290.
 14. D. Simwonis, H. Thulen, and F. J. Dias, "Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix® process", *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 92, 1999, pp. 107-111.
 15. S. T. Aruna, M. Muthuraman, and K. C. Patil, "Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, Vol. 111, No. 1, 1998, pp. 45-51.
 16. 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*, Vol. 207, 2012, pp. 64-68.
 17. C. H. Kuo and P. K. Gupta, "Rigidity and Conductivity Percolation Thresholds in Particulate Composites", *Acta Metall. Mater.*, Vol. 43, No. 1, 1995, pp. 397-403.
 18. 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.*, Vol. 53, No. 4, 2015, pp. 287-293.