

과립형성 및 성형방법에 따른 SOFC 음극의 미세구조 및 특성

허장원 · 이종호[†] · 황진하* · 문주호**

KIST 나노재료연구센터

*홍익대학교 신소재/화공시스템 공학부

**연세대학교 세라믹공학과

(2002년 10월 30일 접수 : 2003년 1월 20일 채택)

Effect of Granulation and Compaction Methods on the Microstructure and Its Related Properties of SOFC Anode

Jang-Won Heo, Jong-Ho Lee[†], Jinha Hwang*, and Joo Ho Moon**

Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science & Technology P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

*Department of Materials Science & Engineering, Hongik University, Seoul 129-791, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received October 30, 2002 : Accepted January 20, 2003)

초 록

음극지지형 고체산화물 연료전지의 전극성분은 연료전지 성능의 주된 감쇄요인으로 지적되고 있는 분극저항을 줄이기 위해 높은 전기전도도와 가스투과도등이 요구되어지고 있다. 본 연구에서는 SOFC 음극의 성능에 영향을 주는 음극의 미세구조, 특히 음극의 기공구조를 다르게 형성시키기 위해 두 가지 서로 다른 과립형성 방법을 이용하여 음극을 제조하고 이에 따라 기판의 기공구조가 어떻게 바뀌는지 또 그로 인해 기판의 미세구조 및 전기전도도가 어떠한 영향을 받는지 관찰하였다. 또한 미세구조에 대한 정량적인 화상분석을 통해 기판의 미세구조적인 인자들과 전극특성간의 상관관계를 분석하였다.

Abstract: It is well known that the anode substrate of anode-supported type SOFC should have high electrical conductivity and high gas permeability to minimize the polarization loss of the cell performance during operation. In this study, we made anode substrates of SOFC with two different methods, which gave different anode microstructures, especially different pore structures with each other. We performed electrical and microstructural characterization of Ni/YSZ cermet anode via extensive measurements of its electrical conductivity and gas permeability combined with adequate image analysis based on quantitative stereological theory

Key words : SOFC, Ni/YSZ, Granulation, Compaction, Image analysis

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 전지 전체가 고체성분으로 이루어져 있으며 두개의 다공성 전극 사이에 치밀한 이온 전도성 전해질이 위치하는 구조를 가지고 있다. 산화제로 작용하는 산소는 산소전극(양극)으로 공급되고 외부 회로로부터 전자를 받아들여 산소이온으로 환원되며 이는 고체산화물 전해질을 통해 음극으로 전도된다. 반면 연료전극(음극)에서는 고체전해질을 통해 전도되어온 산소이온이 전기 화학적 반응을 통해 수소 또는 일산화탄소와 결합하여 물 또는 이산화탄소를 형성하면서 전자를 방출하며, 이러한 전자는 음극에서 외부 회로를 거쳐 양극으로 전

도됨으로써 외부적으로 전기적인 일을 할 수 있게 된다¹⁾.

고체산화물 연료전지는 단전지나 스택의 형태 또는 운전온도에 따라 다양한 종류가 개발되고 있다. 단전지는 구조적 지지체에 따라 전해질 지지형 및 전극지지형이 있으며, 전극 지지형에는 다시 양극지지형 및 음극지지형이 있다. 그 중 출력성능이 가장 좋을 뿐만 아니라 작동온도도 가장 낮게 줄일 수 있는 이유로 현재 가장 많은 연구가 진행되고 있는 유형은 음극지지형이다²⁻⁶⁾. 일반적으로 음극지지형 SOFC는 다공성 음극기판 위에 치밀한 고체전해질 막을 최대한 얇게 형성시키고 역시 다공성의 얇은 양극막을 형성시켜 구성하게 되는데 이 때문에 여타 유형의 SOFC 보다 음극의 기능이 다양하게 요구된다.

음극지지형 연료전지 음극의 기본 기능은 연료가 전기화학적으로 산화되도록 반응장소를 제공함과 동시에 생성된 전자를 다

[†]E-mail: jongho@kist.re.kr

른 구성요소로 전달하는 전도체로서의 역할은 물론 전해질과 양극의 지지체로서의 역할도 겸하고 있다. 따라서 그 미세구조는 연료가스의 투과가 용이하도록 균일하고 충분한 기공을 갖고 있어야 하며 각 전극반응의 활성점으로 작용하는 전해질과 전극, 그리고 기공의 삼상계면(TPB, Triple Phase Boundary)이 효과적으로 구성되어야 한다. 실제 연료전지 작동중의 성능손실요인은 대부분 구성성분의 전기전도도와 관련되어지는 ohmic 저항 성분과 연료나 산화제의 산화/환원반응과 관련된 전극반응의 활성과 관련된 것으로 촉매작용을 하는 성분의 활성도와 전기화학반응이 일어나는 유효 활성점의 밀도에 큰 영향을 받는다⁴⁾. 따라서 연료전지 음극의 미세구조 중 특히 기공구조는 전지를 구성하는데 필요한 음극기판의 기계적인 물성은 물론 전극으로서의 전기화학적인 기능을 결정하는 주요 인자로 작용하기 때문에 음극제조과정에서 음극 미세구조나 기공구조를 여하히 효과적으로 조절할 수 있는가에 따라 최적의 연료전지를 구현할 수 있는가가 결정되어지게 된다.

따라서 본 연구에서는 음극의 미세구조 및 기공구조를 효율적으로 조절할 수 있는 기판 제조 공정을 개발하고자 두 가지 서로 다른 과립제조법 및 제조공정을 사용하여 음극기판을 제조하고 그에 따른 특성을 비교 분석하였다. 본 연구에서는 먼저 기공전구체를 첨가하여 분무건조법으로 과립을 제조하는 방법과 액상응결법으로 과립을 제조하는 방법으로 서로 상이한 미세구조 및 기공구조를 가지도록 음극기판을 제조하였다. 본 연구에서는 이러한 음극기판의 미세구조 차이가 음극으로서의 기능에 어떠한 영향을 주는지를 알아보기 위해 그 미세구조를 정량적인 화상분석을 통해 분석하였으며 그 결과를 전극구조에 따른 전기전도도 및 가스투과도 차이와 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 분말과립 및 음극기판의 제조

먼저 원료 분말인 Nickel Oxide (J.T. Baker 0.8 μm , USA)와 크기가 서로 다른 두 종류의 YSZ (United Tech. 2.0 μm , USA와 Tosho, 0.3 μm , Japan)를 56:22:22 무게비율로 아세트온과 이소프로필 알코올에 혼합한 후 기공전구체(Graphite, 5 μm)를 20wt%첨가하여 슬러리를 제조한 뒤 이를 분무건조하는 방법 (Spray Drying Method: SDM)과 원료분말과 결합제를 에탄올에 혼합한 후 그 슬러리를 액상에 적하하여 응집체를 제조 (Liquid Condensation Process: LCP)하는 두가지 방법을 사용하여 과립을 제조하였다.

먼저 기공전구체를 사용하는 경우 균일한 조성의 시편을 얻기 위해 NiO와 YSZ, 그리고 기공전구체인 graphite를 용매에 혼합하여 12시간동안 습식 밀링한 후 이를 분무건조하여 응집체를 제조하였다. 분무건조법으로 제조된 분말은 일축가압법으로 판상 형태의 시편 (8×8 cm)으로 제조하였으며 성형한 시편을 300°C, 600°C 및 1000°C에서 탈지(debinding)하였다. 한편 기공전구체를 사용하지 않은 경우는 같은 조성의 원료 분말에 유기 결합제와 ethanol을 사용하여 열경화법으로 응집체를 형성하고 이를 열간 가압성형하여 판상 형태의 시편(8×8 cm)을 제조하였으며 적절한 탈지과정을 거쳐 시편을 제조하였다. 탈지과정을 거친 시편은 5°C/min의 승온속도로 공기중에서 1400°C, 3 시간동안 열처리하여 소결하였다. 소결시 NiO의 표면 증발과 확산으로 인한 Ni 성분의 결핍현상을 막기 위해 판상시편의 상하에 같은 조성의 시편을 물리적으로 접촉시켜 확산에 의한 손실과 표면 증발을 최대한 억제시켰다. 소결이 끝난 NiO-YSZ

복합체는 성형 공정시 주어지는 가압방향에 평행한 방향과 수직인 방향에 대하여 미세구조와 전기적 물성을 측정하였다. 한편 소결이 끝난 NiO-YSZ 복합체는 5°C/min의 승온속도로 900°C 환원분위기에서 12시간동안 환원시켜 Ni-YSZ 복합체를 얻었으며 환원처리시 시편의 재산화를 방지하기 위해 상온까지 계속 환원성 분위기를 유지하여 주었다.

2.2. 미세구조 및 음극특성 분석

환원처리한 시편은 XRD (M03X-HF model 1031, MAC Science, Japan)분석을 통하여 표면에 산화층이 생성되지 않았음을 확인하였고 성형 공정시 주어지는 가압방향에 따라 전기적 물성을 측정하였다. 시편의 미세구조는 기공 전구체만의 효과를 관찰하기 위해 소결체와 환원체를 대상으로 SEM과 광학현미경을 이용해 관찰하고 얻어진 화상자료에 대해 Image Pro (Image Pro Plus 3.0, Media Cybernetics, USA)라는 화상분석 프로그램을 이용하여 기공이나 Ni상의 분포 등에 대한 분석을 수행하였다. 한편 음극기판의 전기전도도는 소결체와 환원체를 모두 대상으로 하여 DC 4-probe법으로 측정하였으며 실제 연료전지의 작동온도 범위인 1000°C부터 600°C 범위에서 전류공급기(Keithley 224)와 전압계(Keithley 2000)를 이용하여 측정하였다. 한편 음극기판의 가스투과도는 PMI사의 Perm porometer를 이용하여 측정하였으며, mercury porosimetry (Micromeritics, USA)를 이용하여 기공을 및 기공의 크기와 분포도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조분석

Fig. 1은 기공전구체로 graphite를 사용하여 제조한 음극 소

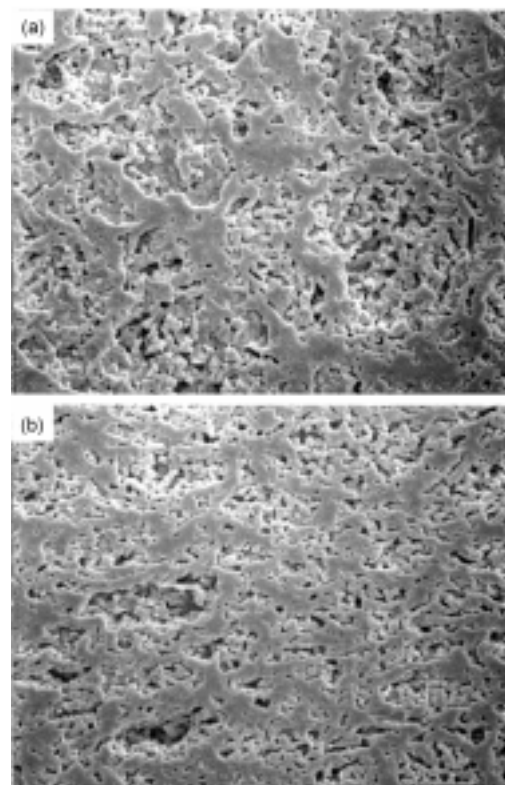


Fig. 1. SEM micrographs of NiO-YSZ composite with artificial pore former (5 μm graphite) from SDM: (a) direction A, (b) direction B.

결체 시편의 가압방향에 따른 미세구조 사진이다. 그림에서 (A) 방향은 일축가압 방향, 즉 판상형 기판의 면 방향을 나타내며 (B)방향은 이에 수직인 판상시편의 단면에 해당하는 미세구조를 나타낸다. 그림의 결과에서 보면 기공의 형상이 각 방향에 따라서 전혀 다른 모습을 보이고 있는 것을 확인할 수 있는데 이유는 기공전구체의 형상이 얇고 긴 판상형태를 나타내기 때문에 성형시 압력방향에 수직으로 재배열하여 그림에서와 같은 이방성 기공을 만들기 때문으로 생각된다. 반면 액상응결법(Fig. 2)의 경우는 이러한 기공전구체의 참가없이 결합제만을 유기물로 사용하기 때문에 성형시 압력방향에 대해서 이방성을 가지지 않고 결합제가 전체적으로 균일하게 분포해 그림에서 보듯이 방향에 따른 이방성이 없는 것으로 나타났다. 이러한 기공의 분포는 실제 단전지의 운전중 반응장소를 제공하는 삼상계면의 분포에 영향을 미치게 되므로 출력특성에서도 큰 영향을 미칠 것으로 예상되어진다.

Fig. 3과 4는 Fig. 1과 2에 나와있는 음극기판의 미세구조 사진을 digital image화 한 후 화상분석 프로그램을 이용해 흑백 명암을 극대화하여 재구성한 화상사진이다. 본 연구에서는 data의 신뢰성을 높이기 위해 제조방법을 달리하여 만든 음극기판에 대해 무작위로 최소 10개 부위의 시편을 채취한 후 미세구조를 분석했으며 각 시편에 대해서도 최소 10개 이상의 화상을 얻고 이를 화상분석해 그 결과를 통계처리하여 자료로 활용하

였다. 본 연구에서는 우선 Fig. 3과 4에 나와있는 화상에 대해 2차원적인 기공분율 (areal pore fraction)을 화상분석을 통해 계산하였으며 또한 기공의 형상 및 분포의 균일도를 측정해보기 위해 line interception 법을 이용하여 각 화상에 대해 그림에서 처럼 서로 수직방향으로 선형기공분율 (lineal area portion of pores)을 측정하고 이를 통계처리하여 그 평균값을 Table 1과 2에 정리하였다.

Table 1의 결과에서 보면 SDM으로 제조한 기판의 경우 Fig. 3(a)에서와 같이 (A)방향의 미세구조에서 측정된 2차원적인 기공분율값이 실제 기판의 밀도 측정으로부터 얻어진 기공분율에 비해 높은 값을 가지며 반대로 3(b)의 (B)방향 미세구조에서 측정된 값은 실제값에 비해 낮은 값을 보였다. 이는 SDM 시편의 기공구조가 시편제조시의 가압방향에 따라 이방성을 가지고 있음을 나타내는 것으로 판상형의 기공전구체가 가압에 따라 재배열하면서 관찰방향에 따라 다른 모양을 보여주고 있는 Fig. 1의 결과를 뒷받침해준다. 반면 LCP로 제조된 기판의 경우 관찰 방향에 상관없이 균일한 기공율을 나타내는데 실제 기판의 밀도 측정으로 얻어진 기공분율값과 오차범위내에서 일치하는 결과를 보였다. 이는 LCP로 제조한 기판의 경우 기판 전체적으로 균일한 기공분포를 하고 있음을 의미한다.

한편 Table 2의 결과에서 보면 SDM으로 제조한 기판의 (A)

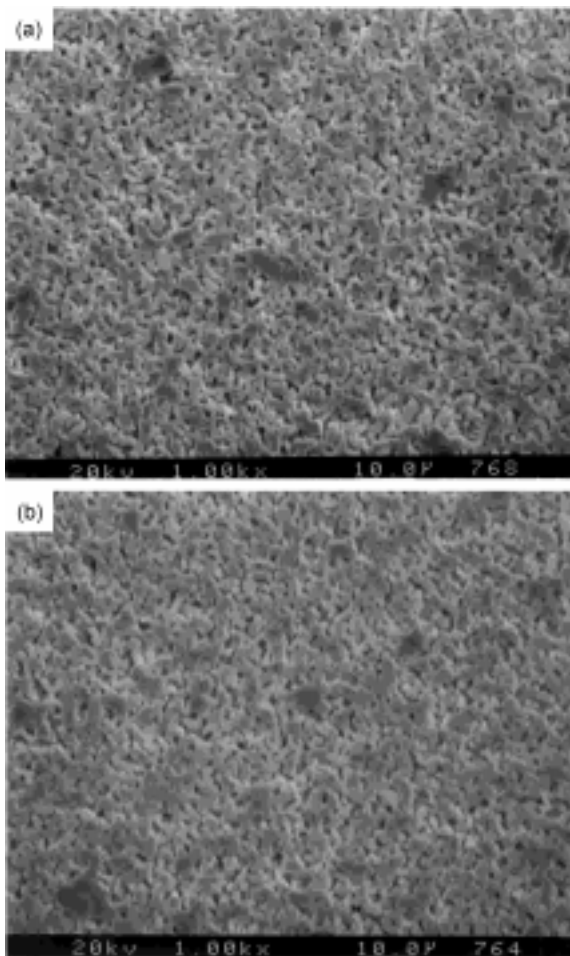


Fig. 2. SEM micrograph of NiO-YSZ composite without artificial pore from LCP : (a) direction A, (b) direction B.

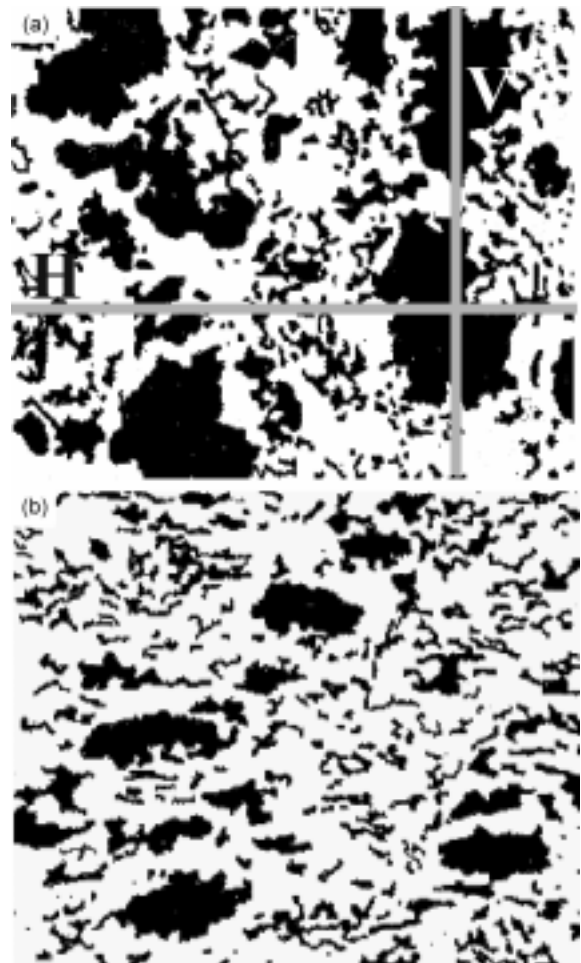


Fig. 3. Typical digital images being converted from micrographs in Fig. 1: (a) direction A, (b) direction B (dark phase: pores, bright phase: NiO-YSZ).

방향 화상평면에 대하여 각각 수직방향(V)과 수평방향(H)으로 측정된 선형기공분율을 보면 Table 1의 결과에 나와있는 2차원적인 기공분율값과 큰 차이없이 일치하는 결과를 보여준다. 이는 (A)방향에서 관찰되는 기공의 형상이 대체적으로 원형임을 의미하며 실제 미세구조 화상에서 관찰되듯이 판상의 기공전구체가 배열되어 나타나는 원형의 기공형상과 잘 일치한다. 반면 (B)방향 화상평면에 대한 분석결과를 보면 수직방향(V)의 경우 2차원적인 기공분율에 비해 낮은 값을 수평방향(H)의 경우 높은 값을 가짐을 볼 수 있는데 이는 판상 기공전구체의 단면에서 나타나는 수평방향으로 길쭉한 타원의 기공형상을 반영해준다. 한편 LCP로 제조한 기판의 경우는 기판방향이나 관찰방향에 상관없이 대체적으로 일정한 값을 나타내며 2차원적인 기공분율과도 일치하는 결과를 보임으로써 구형의 기공이 기판전체에 걸쳐 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

한편 Table 3에는 porosimeter로 측정된 각 음극의 기공율 및 effective pore 분율과 크기를 나타내었다. 측정결과 기공전구체를 사용하여 제조한 기판의 경우 평균 기공의 크기는 $0.72\ \mu\text{m}$, 평균 기공율 38%로 나타났으며 기공전구체 없이 열간가압 성형으로 제조한 기판의 경우는 각각 $0.59\ \mu\text{m}$, 28.8%로 나타났다. 상대적으로 기공전구체를 포함한 음극 시편이 기공의 크기 및 기공율에 있어서 더 큰 값을 나타냄을 볼 수 있는데

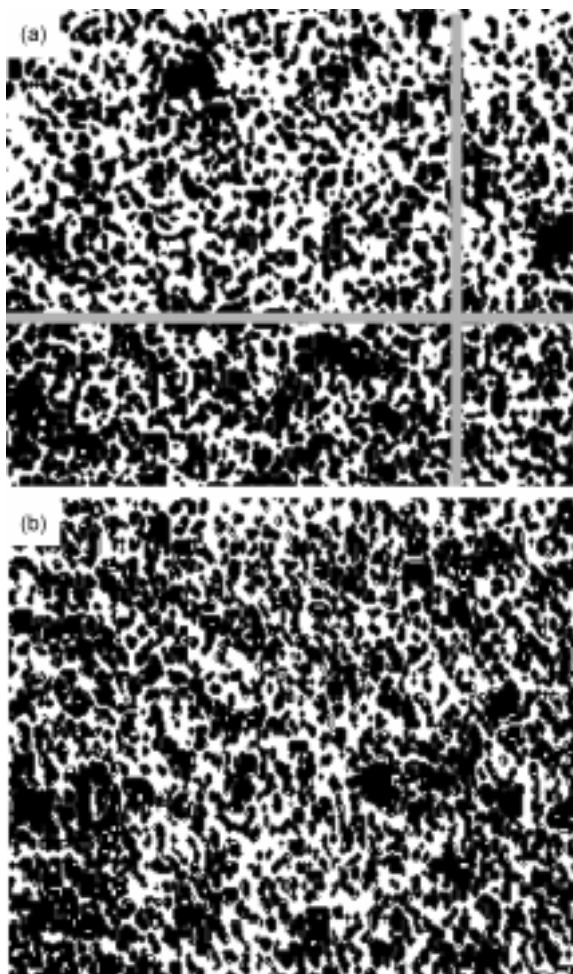


Fig. 4. Typical digital images being converted from micrographs in Fig. 2: (a) direction A, (b) direction B, (dark phase: pores, bright phase: NiO-YSZ).

사용한 기공전구체의 크기 및 분율을 감안해 볼 때, 또한 앞서 관찰한 미세구조 결과에서도 볼 수 있듯이 충분히 예상할 수 있는 결과이다. 한편 시편의 전체 기공율 중 실제 가스 투과도에 기여하는 유효기공에 대한 분율을 Simwonis등이⁷⁾ 제시한 방법을 사용하여 분석한 결과 기공전구체를 포함한 경우 높은 기공율을 가짐에도 불구하고 유효기공은 약 9% 정도로 열간가압 성형으로 제조한 기판의 유효기공율에 비하여 매우 낮은 결과를 나타내었다. 또한 전체 기공에 대하여서도 24%와 55%로 매우 큰 차이를 나타내는 것을 볼 수 있다. 이는 기공전구체의 응집으로 인한 조대한 기공의 형성으로 기공율에 비해 가스투과에 유효한 기공의 연결도가 낮아져 실제 연료가스의 투입시 유효한 연결통로를 제공해주지 못하게 됨을 말해준다. Fig. 5에는 실제 두가지 기판에 대하여 perm porometer에서 측정된 가스 투과도를 나타내었다. Fig. 5의 결과에서 보면 기공전구체를 사용한 시편의 경우 기공율이 상대적으로 높음에도 불구하고 열간가압 성형하여 제조한 음극 시편 보다 낮은 가스투과도를 나

Table 1. Area fractions of pores in NiO-YSZ substrate from SDM and LCP with respect to the plane directions.

Process	SDM		LCP	
Plane direction	A		B	
Area fraction	0.49	0.26	0.31	0.32

Table 2. Pore fractions from line intercept method for NiO-YSZ substrate from SDM and LCP with respect to the plane and/or line directions.

Process	SDM				LCP			
	A		B		A		B	
Plane direction	A	B	A	B	A	B	A	B
Line direction	V	H	V	H	V	H	V	H
Pore fraction	0.51	0.49	0.24	0.37	0.35	0.33	0.34	0.38

Table 3. Pore size and distribution data from mercury porosimetry.

	SDM	LCP
Pore diameter(μm)	0.72	0.59
Porosity (%) after sintering	38.1	28.8
Eff. porosity (%)	9.15(24%)	15.8(55%)
Porosity (%) after reduction	49.1	41.2

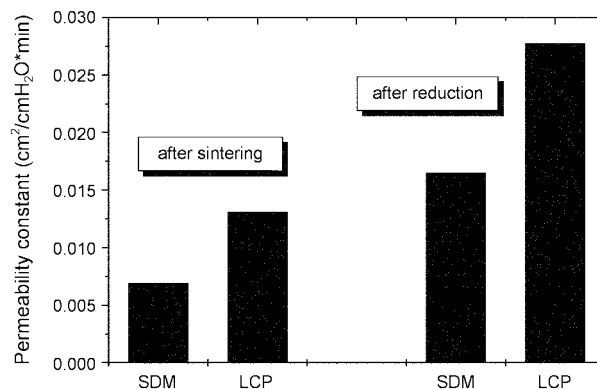


Fig. 5. Comparison of the gas permeability constants of sintered and reduced anode substrates from SDM and LCP.

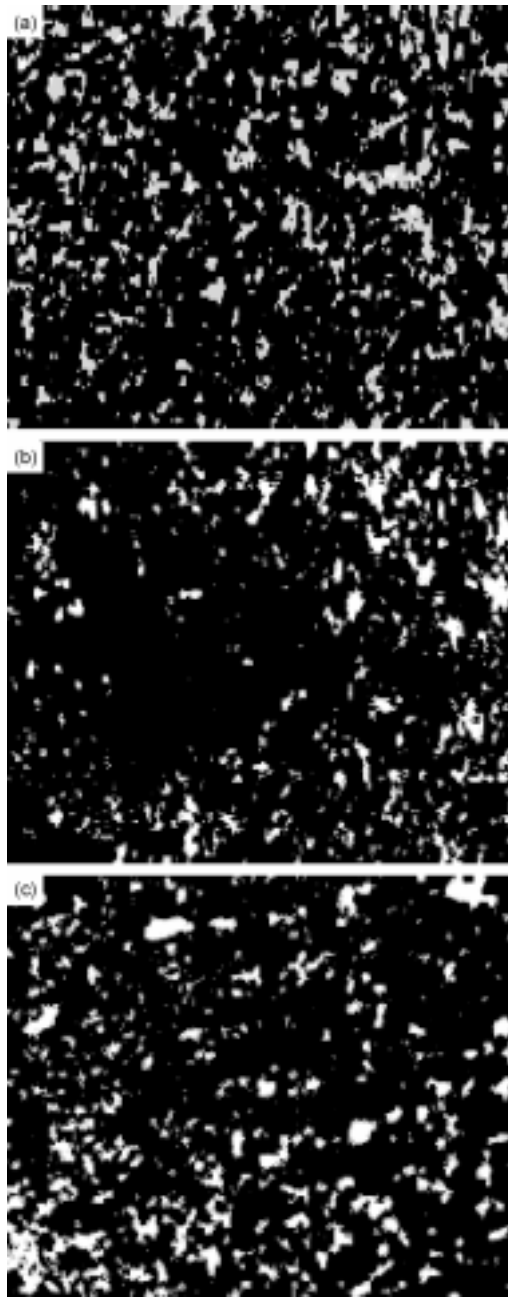


Fig. 6. Typical Ni-distribution (bright phase) micrographs of Ni-YSZ from (a) LCP (b) A direction of SDM (c) B direction of SDM

타내고 있다. 이는 앞서도 언급하였듯이 기공전구체를 사용하는 경우 유기 결합제만을 사용하여 제조한 음극시편보다 상대적으로 기공율은 높지만 기공구조의 불균일로 인해 가스가 투과될 수 있는 열린 기공의 채널 확보가 용이하지 않았음을 의미한다. 이는 앞서 mercury의 침투현상을 이용해 분석한 유효 기공분율이 실제 가스투과도에도 그대로 반영됨을 보여주는 결과로 실제 연료가스의 적절한 공급을 위해서는 전체 기공율에 비해 유효하게 연결된 기공채널의 확보가 더 중요함을 말해주고 있다.

3.2. 전기전도도 특성

한편 전도성상인 Ni상의 분포를 관찰하기 위해 환원후의 기

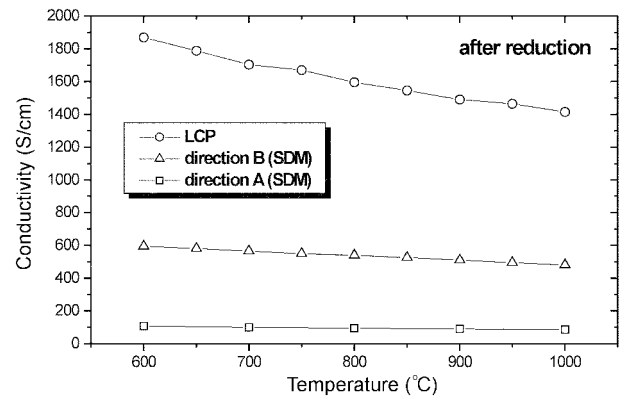


Fig. 7. Comparison of the electrical conductivity of anode substrate with- and without pore former (5 μ m graphite).

판을 광학현미경으로 관찰한 화상이미지를 Fig. 6에 나타내었다. (a)는 액상응결법으로 제조한 음극이며 (b)와 (c)는 기공전구체를 첨가하여 분무건조법으로 제조한 음극의 경우이다. 결과에서 보면 기판 제조시 같은 양의 NiO를 첨가했음에도 불구하고 Ni상의 밀도 및 분포형태가 기판에 따라 많이 다르며 특히 기공전구체를 사용하는 경우 Ni상의 분포가 매우 불균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이는 기공전구체의 이방성 및 기공전구체 응집에 따른 조대기공의 형성에 의해 Ni의 균일도가 떨어졌기 때문으로 생각된다. 이러한 Ni상의 불균일한 분포는 현재 대부분의 SOFC 음극조성이 연료전지 작동중 전도성상인 Ni상의 조대화로 인한 성능감소를 막기 위해 Ni의 양을 percolation이 가능한 최소 비율로 조정하고 있기 때문에 국부적으로 Ni상의 분포가 부족한 영역에선 전도성상의 단락을 가져와 기판 전체의 전기전도도를 낮추는 결과가 발생할 수 있게 된다^{5,6}. 실제 기판의 전기전도도를 측정한 Fig. 7의 결과에서 보면 SDM으로 제조한 기판의 경우 Fig. 1에서 나타났던 미세구조상의 이방성이 전기전도도에도 그대로 반영되어 나타났으며 LCP법으로 제조한 기판에 비해 아주 낮은 전도도값을 나타내었다. 특히 실제 연료전지의 작동중 전지의 ohmic 손실과 직접적인 연관성을 가진 (A)방향에서의 전기전도도는 연료전지의 작동온도인 800°C에서 요구되어지는 최소 한도인 100(S/cm)에도 못미쳐 전극으로서의 역할을 수행하기에 적합하지 못함을 알 수 있었다.

4. 결 론

과립형성법에 따른 음극특성을 분석하고자 분무건조법과 액상응결법으로 Ni-YSZ 복합체를 제조하고 그 미세구조 및 관련 특성을 비교하였다. 연구결과 음극 복합체내의 기공구조는 일반적으로 요구되어지는 음극으로서의 세가지 요구조건인 낮은 ohmic 저항성분, 높은 가스 투과도, 활성점인 삼상계면의 효과적인 분포와 밀접한 관계를 가지고 있었다. 따라서 음극기판은 첫째, 전도성상의 연결도를 높여 전극물질의 ohmic 저항성분에 의한 전력손실을 줄이고, 두 번째 전극반응의 활성이 충분히 높도록 활성점의 밀도가 높아야 하며 마지막으로 농도분극 저항성분에 의한 전력손실을 최소화할 수 있게 연료가스의 투과에 적합하도록 설계, 제조되어야 함을 알 수 있었다. 그런 측면에서 본 연구에서 개발한 액상응결법(LCP법)으로 제조된 음극은 기존에 널리 쓰이던 분무건조법(SDM)으로 제조된 음극에 비해

미세구조적인 면에서 매우 균일하고 각 구성상들의 연결도가 좋았으며 이러한 미세구조적인 균일성은 전기전도도와 가스투과도의 향상을 가져와 단전지의 출력향상에 기여할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. N. Q. Minh, Ceramic Fuel Cell, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
2. J.-H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. Kim, and K.-H. Yoon, *Solid State Ionics*, **148**, 15 (2002).
3. D. Simwonis, F. Tietz, and D. Stoever, *Solid State Ionics*, **132**, 241 (2000).
4. J.-W. Heo, D.-S. Lee, J.-H. Lee, J.-D. Kim, J. Kim, H.-W. Lee, and J.-H. Moon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39**, 86 (2002).
5. H. Moon, H.-W. Lee, J.-H. lee, and K.-H. Yoon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 479 (2000).
6. H. Moon, H.-W. lee, J.-H. Lee, and K.-H. Yoon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 1140 (2000).
7. D. Simwonis, A. Naoumidis, F. J. Dias, J. Linke, and A. Morpoulou, *J. Mater. Res.*, **12**, 1508 (1997).