Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 39, No. 1, pp. 86~91, 2002.

SOFC 음극의 기공구조가 음극특성에 미치는 영향

허장원 · 이동석* · 이종호*† · 김재동* · 김주선* · 이해원* · 문주호
연세대학교 세라믹공학과
*한국과학기술연구원 나노재료연구센터
(2001년 10월 26일 접수; 2001년 11월 19일 승인)

Effect of the Pore Structure on the Anodic Property of SOFC

Jang-Weon Heo, Dong-Suek Lee*, Jong-Ho Lee*†, Jae-Dong Kim*, Joo-Sun Kim*, Hae-Weon Lee* and Joo-Ho Moon
Ceramic Department, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
*Nano-Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea
(Received October 26, 2001; Accepted November 19, 2001)

초 록

고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)는 무공해 청정에너지원으로서 기존의 발전방식을 대체할 차세대 에너지원으로 각광받고 있다. 고체산화물 연료전지의 구성요소는 크게 음극(anode), 양극(cathode), 전해질(electrolyte)로 나뉘어 지는데 그 중 음극은 전극으로서의 역할은 물론 음극지지형인 경우 지지체 역할까지 수행해야 하기 때문에 아주 다양한 특성이 요구되어지고 있다. 그 중에서도 연료전지 성능의 최대 감쇄요인으로 지적되고 있는 분극저항을 줄이기 위해서는 높은 전기전도도와 높은 가스투과도가 요구되고있다. 본 연구에서는 음극 제조과정 중 첨가하는 기공 전구체의 종류에 따라 기판의 기공구조가 어떻게 바뀌는지 또 그로 인해 기판의 미세구조 및 전기전도도가 어떠한 영향을 받는지 관찰하였다. 결과 음극기판의 미세구조 및 전기전도도는 기공전구체의 종류에 따라 크게 달라졌으며 특히 이방성을 가지는 기공전구체의 사용은 전도성상의 단락 및 비효율적인 기공의 양산을 가져와 결과적으로 연료전지 성능을 악화시킬 것으로 예상된다.

ABSTRACT

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are of great interest of next generation energy conversion system due to their high energy efficiency and environmental friendliness. The basic SOFC unit consists of anode, cathode and solid electrolyte. Among these components, anode plays the most important role for the oxidation of fuel to generate electricity and also behaves as a substrate of the whole cell. It is normally requested that the anode materials should have the high electrical conductivity and gas permeability to reduce the polarization loss of the cell. In this study, the effect of pore former on the microstructure of anode substrate was investigated and thus on the electrical conductivity and the gas permeability. According to the results, microstructure and electrical conductivity of anode substrate were greatly influenced by the shape of pore former and especially by the anisotrpy of the pore former. The use of anisotropic pore former is supposed to deteriorate the cell performance by which the electrical conduction path is disconnected but also the effective gas diffusion path for the fuel is reduced.

Key words : Pore structure, Ni-YSZ composite, Electrical conductivity

1. 서 론

연료전지 음극의 기본적인 기능은 연료가 전기화학적으로 산화되도록 반응장소를 제공함과 동시에 생성된 전자를 다른 구성요소로 전달하는 전도체로서의 역할에 있다. 또한 음극지지형의 경우엔 전해질과 양극층을 지지하는 지지체 역할 및 연료를 반응점까지 공급하는 연결통로로서의 역할도 겸하게 된다. 현재까지 음극의 구성재료로는 대부분 nickel 또는 nickel을 포함한 복합재료, 특히 Ni-YSZ 복합체가 주로 사용돼 왔으며 NiO-YSZ 복합체를 먼저 제조한 후에 이를 환원시키는 방법으로 제조하여 왔다.[1,2] 앞선 연구들에서 연료전지의 음극은 전자전도도와 이온전도도가 모두 좋아야 함은 물론 구조적으로는 전극반응의 활성점으로 작용하는 전해질과 전극 그리고 기상간의 삼상계면(TPB, Triple Phase Boundary)이 효과적으로 구성되어 있어야 하며, 전기화학 반응을 원활하게 하기 위해 반응장소까지의 연료공급이 원활하게 이루어질 수 있도록 충분한 기공이 유지되어야 한다고 지적된 바 있다.[2-7] 일반적으로 연료전지 작동중의 성능손실 요인은 이들 조건들과 관련해 다음 세가지로 분류할 수 있다. 첫 번째 요인은 전지의 구성성분이 가지는 ohmic 저항

†Corresponding author : jongho@kist.re.kr

성분에 의한 것으로 구성성분들의 전기전도도와 연관되어있다. 두 번째 요인은 연료의 산화반응과 관련된 전극반응의 활성과 관련된 것으로 촉매작용을 하는 성분의 활성도와 전기화학반응이 일어나는 유효 활성점의 밀도에 의해 좌우되게 된다. 연료전지 음극의 경우 연료의 산화반응에 작용하는 촉매성분은 Ni이며 Ni와 YSZ 그리고 기공이 만나는 삼상계면이 전극반응의 활성점으로 알려져 있다.[1] 마지막 요인은 전극반응에 연료가 유효하게 공급되지 않는 경우 발생하는 농도분극손실로 연료가스의 확산통로로 작용하는 기공의 크기, 양 및 연결도와 관련돼 있다.

현재 사용되고 있는 Ni-YSZ 복합체는 전자 전도를 주로 하는 Ni 금속과 이온 전도를 담당하는 YSZ 고체전해질이 공존하고 있어 연료전지의 전극으로 적합한 혼합전도 특성을 가지며 다공성의 NiO-YSZ 복합체를 환원시켜 제조하기 때문에 연료가스의 반응에 필요한 기공을 충분히 가질 수 있어 앞서 언급한 요구조건들을 대부분 만족시키고 있다. 그러나 NiO-YSZ 복합체를 환원처리하여 Ni-YSZ 복합체를 제조하는 경우, 제조과정 중 NiO의 환원반응만을 통해 자체적으로 생성해내는 기공율은 20 v/o에 불과해 일반적으로 추가적인 기공생성을 위한 기공전구체를 첨가하고 있다. 이로 인해 음극의 기공구조는 첨가하는 기공전구체와 NiO의 환원으로 생기는 기공들이 공존하는 형태를 가지게 되며 따라서 선택하는 기공전구체의 종류에 따라 같은 기공율의 음극 복합체라도 서로 다른 기공구조를 가지게 된다.

본 실험에서는 음극의 제조공정 중 기공율을 제어하기 위해 사용하는 기공전구체의 형상에 따라서 나타나는 기공의 미세구조가 실제 음극에서 어떤 형상으로 나타나는지, 또 그로 인해 나타나는 전기적인 물성과 가스투과도에 어떤 영향을 미치는지에 대해서 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에서는 원료분말로 일본 Tosho사의 이트리아 안정화 지르코니아(TZ8Y, 입경 0.3 μm)와 미국 Unitec사의 이트리아 안정화 지르코니아(FYT13, 입경 2 μm) 그리고 미국 J.T Baker사의 Nickle Oxide(이하 NiO, 입경 0.8 μm)를 사용하였고 다음과 같은 두가지 방법으로 SOFC 음극을 제조하였다(Fig. 1). 먼저 기공전구체를 사용하는 경우 균일한 조성의 시편을 얻기 위해 NiO와 YSZ, 그리고 기공전구체인 graphite를 aceton/isoprophyl-alcohol(1:1) 용액에 혼합해 12시간동안 습식밀링한 후 이를 분무건조하여 응집체를 제조하였다. 분무건조법으로 제조된 분말은 일축가압법으로 판상 형태의 시편(5×5 cm)으로 제조하였으며 성형한 시편을 300°C, 600°C 및 1000°C에서 탈지(debinding)하였다. 한편 기공전구체를 사용하지 않은 경우는 같은 조성의 원료분말에 유기 결합제와 ethanol을 사용하여 열경화법으로 응집체를 형성하고 열간 가압하여 판상 형태의 시편(5×5 cm)

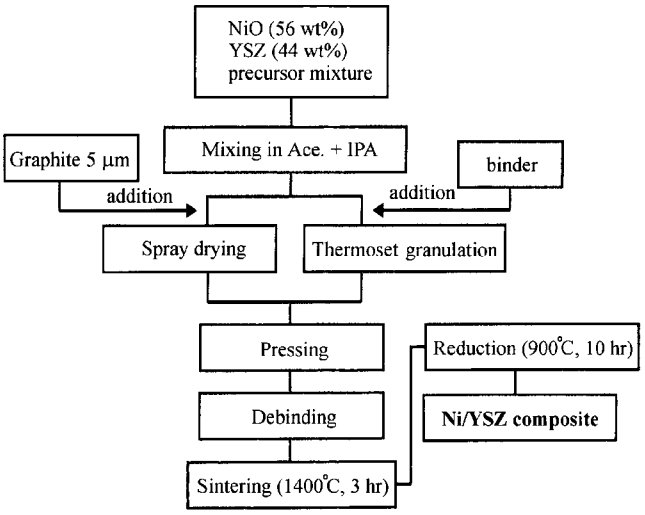

Fig. 1. Fabrication procedure of anode substrate.

을 제조하였으며 적절한 탈지과정을 거쳐 시편을 제조하였다. 탈지과정을 거친 시편은 5°C/min의 승온속도로 공기중에서 1400°C, 3시간동안 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. 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 소결체를 대상으로 SEM을 이용해 관찰하였으며 전기전도도는 소결체와 환원체를 모두 대상으로 하여 DC 4-probe 법[8]으로 측정하였다. 전기전도도는 실제 연료전지의 작동온도 범위인 1000°C부터 600°C까지 측정하였으며 전류공급기(Keithley 224)와 전압계(Keithley 2000)를 이용하여 측정하였다. 한편 음극기판의 가스투과도는 PMI사의 Perm porometer를 이용하여 측정하였으며, mercury porosimetry(Micromeritics, USA)를 이용하여 기공율 및 기공의 크기와 분포도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 기공구조

두 가지 서로 다른 방법으로 제조한 시편의 미세구조를

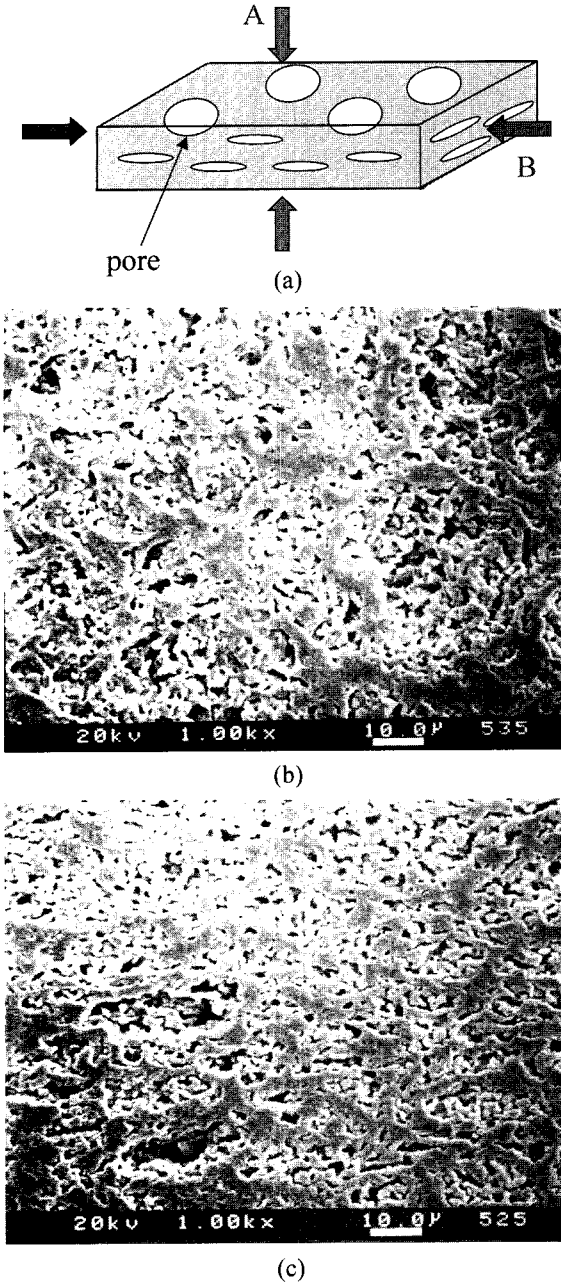

Fig. 2. SEM micrograph of NiO-YSZ composite with artificial pore former (5 μm graphite): (a) schematic drawing of anode substrate, (b) direction A, (c) direction B.

방향성에 따라 Figs. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2는 기공전구체로 graphite를 사용하여 제조한 음극 소결체 시편의 가압방향에 따른 미세구조 사진이다. 그림에서 (A) 방향은 일축가압 방향에 수직인 방향, 즉 판상형 기판의 면 방향을 나타내며 (B) 방향은 이에 수직인 판상시편의 단면에 해당하는 미세구조를 나타낸다. 그림의 결과에서 보면 판상시편의 단면에 해당하는 (B) 방향의 경우 기공들이 옆으로 길게 누워있는 형태를 보이고 있으며 이에 수직한 (A) 방향에서

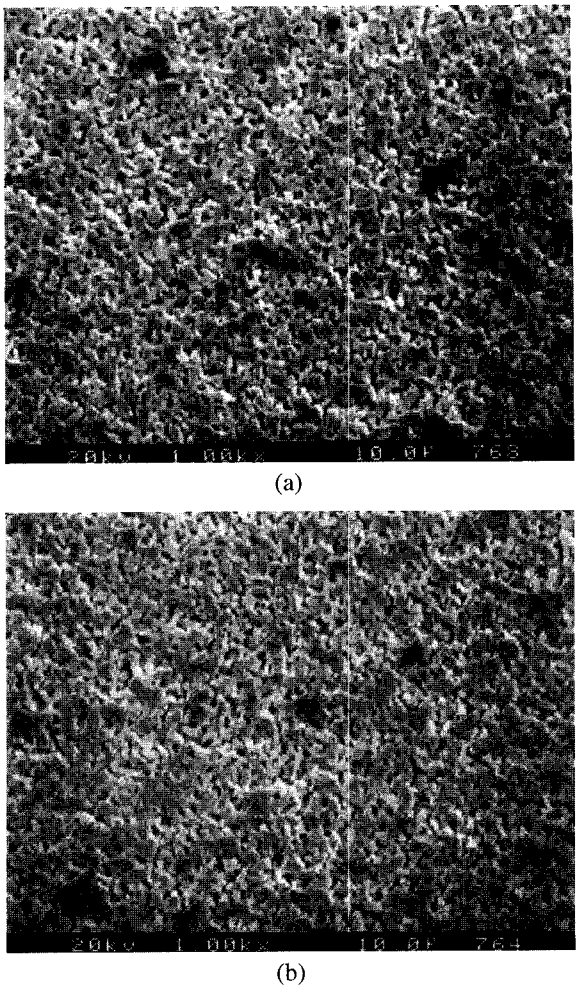

Fig. 3. SEM micrograph of NiO-YSZ composite without artificial pore former: (a) direction A and (b) direction B.

는 (B) 방향과는 전혀 다른 넓은 원형의 기공구조를 나타내고 있다. 한편 기공전구체를 사용치 않고 제조한 시편(Fig. 3)의 경우는 가압방향에 따른 방향성 없이 균일한 기공구조를 가지고 있음을 볼 수 있다. 이러한 기공구조의 차이는 다음과 같이 설명되어진다.

먼저 기공전구체를 사용한 음극시편의 경우 기공전구체로 사용한 graphite가 얇고 넓은 판상의 형태를 가지고 있기 때문에 일축가압 성형시 가압방향에 대해 수평방향으로 재배열하게 되므로 기공전구체가 형성하는 기공은 넓은 판상형태로 나타날 것임을 예상해 볼 수 있다. 또한 기공전구체로 graphite를 사용하는 경우 응집이 쉬운 graphite의 특성상 상대적으로 조대한 판상형의 기공을 관찰할 수 있는데 (Fig. 4) 특히 이런 기공구조는 시편 전체에 대해 불균일한 가스투과도를 부여함은 물론 미세구조의 불균일성을 유발해 연료극 내의 활성점으로 작용하는 삼상계면(TPB)의 밀도를 감소시킨다. 반면 유기 결합제만을 사용하여 열간가압 성형한 음극시편의 경우 기공의 형태가 (A)와 (B) 방향 모두 같

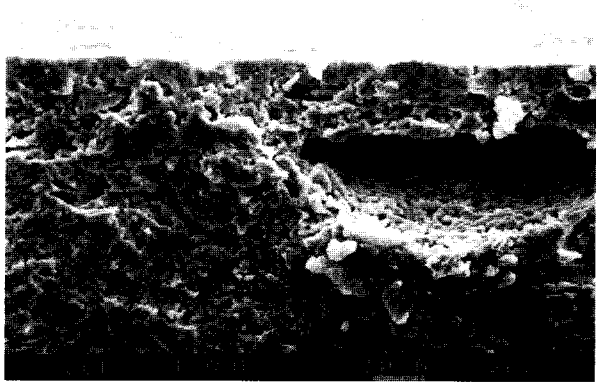

Fig. 4. Coarse disk shaped pores come from large agglomerate of graphites.

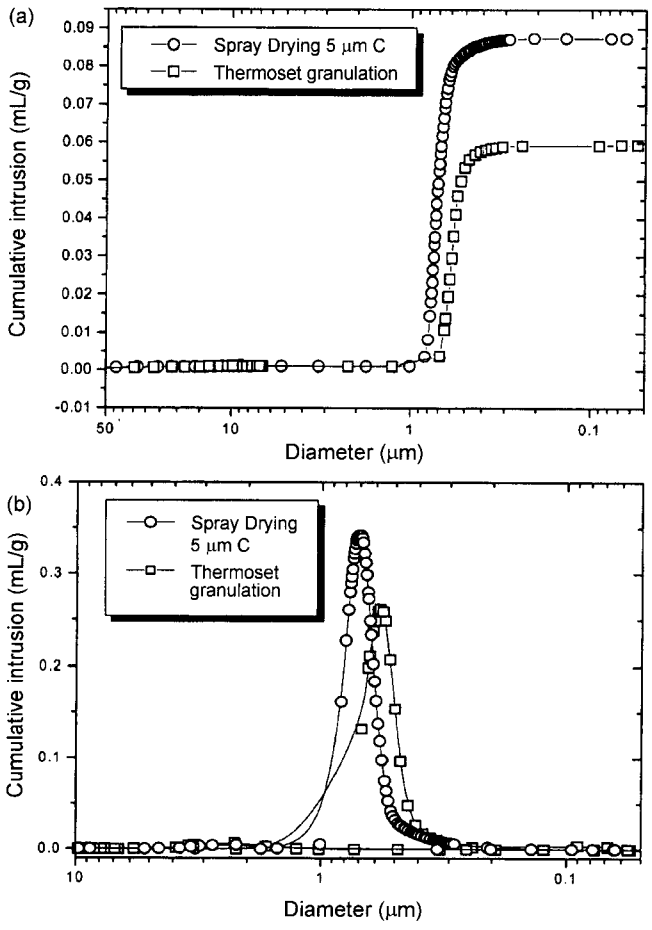

Fig. 5. Pore size and distribution of anode substrate after sintering: data from mercury porosimetry (a) Cumulative Pore volume and (b) differential intrusion volume.

은 구조를 나타냄을 볼 수 있는데 이는 성형공정시 결합제가 균일하게 분포돼 있어 특별히 가압방향에 따른 특이성이 나타나지 않았기 때문으로 보인다.

Table 1. Pore Size and Distribution Data from Mercury Porosimetry

	With pore former	Without pore former
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

성형방법에 따른 NiO-YSZ 소결체 기공의 크기 및 분포를 porosimeter로 측정하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 측정결과 기공전구체를 사용하여 제조한 기판의 경우 평균 기공의 크기는 0.72 μm, 평균 기공율 38%로 나타났으며 기공전구체 없이 열간가압 성형으로 제조한 기판의 경우는 각각 0.53 μm, 23.2%로 나타났다. 상대적으로 기공전구체를 포함한 음극 시편이 기공의 크기 및 기공율에 있어서 더 큰 값을 나타냄을 볼 수 있는데 사용한 기공전구체의 크기 및 분율을 감안해 볼 때, 또한 앞서 관찰한 미세구조 결과에서도 볼 수 있듯이 충분히 예상할 수 있는 결과이다. 한편 시편의 전체 기공율중 실제 가스 투과도에 기여하는 유효기공에 대한 분율을 Simwonis등이[7] 제시한 방법을 사용하여 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. Simwonis등은 여기서 유효기공이란 Table 1의 결과에서 보면 기공전구체를 포함한 경우 높은 기공율을 가짐에도 불구하고 유효기공의 분율은 훨씬 낮은 것을 볼 수 있는데 이는 기공전구체의 응집으로 인한 조대한 기공의 형성으로 기공율에 비해 기공의 연결도가 낮아져 실제 연료가스의 투입시 유효한 연결통로를 제공해 주지 못할 것으로 보인다.

3.2. 가스투과도

가스 투과도는 실제 연료전지 작동중 반응점까지 연료가스의 공급이 원활하게 이루어지게 하기 위해 높은 값을 필요로 한다. 따라서 기공의 크기 및 기공율, 분포도와 유효한 기공채널의 확보는 매우 중요한 요소라고 할 수 있다. 일반적으로 가스 투과도 측면에서만 본다면 다공체는 커다란 기공크기와 높은 기공율을 필요로 한다. 그러나 연료전지 음극지지체의 경우 가스투과도는 물론 지지체로서의 기계적 강도 또한 중요한 역할이기에 무한정 큰 기공율을 요구할 수는 없다. 일반적으로 다른 문헌들에서 연료전지에 사용되는 다공성 음극기판의 최적 조건으로 40~45%의 기공율을 제시하고 있다. 그러나 이러한 조건은 가스투과도를 함께 고려치 않은 상태에서는 의미 없는 수치로 단순히 기공율을 40~45%로 맞추었다고 해서 최적의 성능을 구현할 수 있는 것은 아니다. 이는 앞서 porosimeter의 분석에서 보듯이 기공구조에 따라 기공율 대비 유효 기공의 분율이 많이 다른 것을 통해서도 확인할 수 있다. 본 연구에서는 실제 음극으

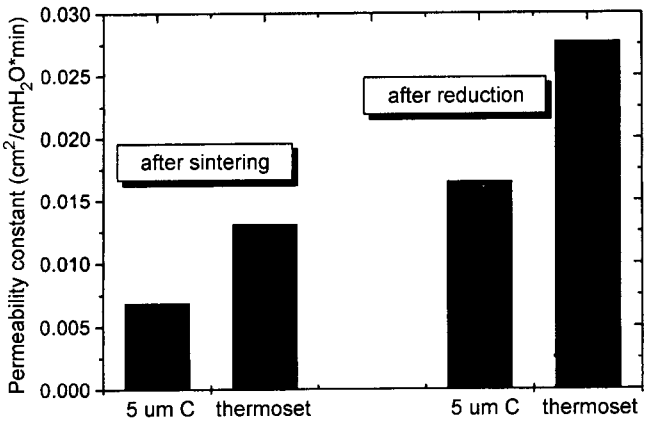

Fig. 6. Comparison of the gas permeability constants of sintered and reduced anode substrates.

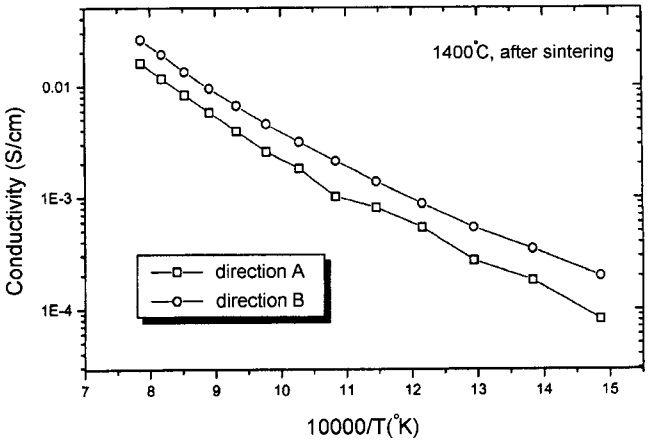

Fig. 7. Anisotrpy of the electrical conductivity of anode substrate after sintering with pore former (5 μm graphite).

로 활용시 연료가스의 원할한 공급과 직결되는 가스투과율에 대한 분석을 Perm porometer를 사용하여 측정해보았다. 사용한 가스는 압축공기였으며 0~30 psi까지 압력을 변화시키면서 투과되는 가스의 유량으로 부터 가스투과도를 측정하였다. Fig. 6은 제조방법이 다른 각 시편의 소결 후와 환원 후 가스투과도를 측정하여 비교한 결과이다. 그림의 결과에서 보면 기공전구체를 사용한 시편의 경우 기공율이 상대적으로 높음에도 불구하고 열간가압 성형하여 제조한 음극 시편 보다 낮은 가스투과도를 나타내고 있다. 이는 앞서도 언급하였듯이 기공전구체를 사용하는 경우 유기 결합제만을 사용하여 제조한 음극시편 보다 상대적으로 기공율은 높지만 기공구조의 불균일로 인해 가스가 투과될 수 있는 열린 기공의 채널 확보가 용이하지 않았음을 말해주고 있다. 이는 앞서 mercury의 침투현상을 이용해 분석해내었던 유효 기공분율이 실제 가스투과도에도 그대로 반영됨을 보여주는 결과로 실제 연료가스의 적절한 공급을 위해서는 전체 기공율에 비해 유효하게 연결된 기공채널의 확보가 더 중요함을 말해주고 있다.

3.3. 전기전도도

일반적으로 연료전지의 ohmic 저항손실과 관련된 음극의 전기전도도는 실제 연료전지의 작동온도인 800°C에서 100 (S/cm) 이상의 값이 요구되어지고 있다. 이러한 Ni-YSZ 음극 복합체의 전기전도도는 앞선 연구를[4,5] 통해 전도성상의 연결도에 의해 크게 좌우됨을 볼 수 있었는데 따라서 본 연구에서처럼 제조공정에 따라 기공구조의 이방성이 나타난다면 전도성상의 연결도 또한 이방성을 가질 것임을 예상할 수 있다. Fig. 7은 기공전구체로 graphite를 사용한 시편을 1400°C에서 3시간 소결한 후 방향성에 따라 전기 전도도를 측정한 결과이다. 그림의 결과에서 보면 측정온도 범위에서 비슷한 전기전도도를 가지는 NiO와 YSZ의 복합체인데도 불구하고 같은 시편내에서 방향성에 따른 차이를 보여주고

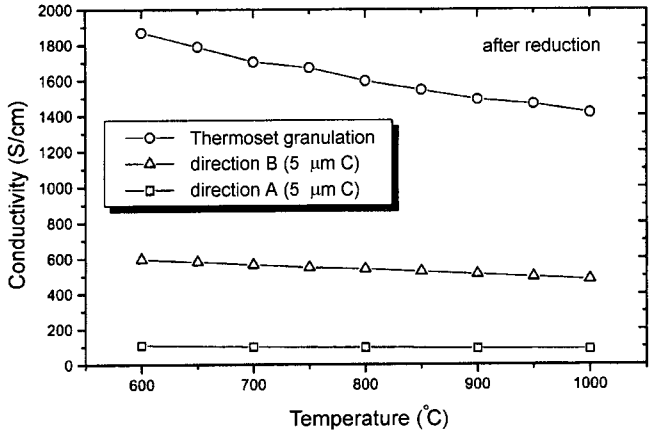

Fig. 8. Comparison of the electrical conductivity of anode substrate with- and without pore former (5 μm graphite).

있다. 이는 미세구조에서 드러난 기공구조의 이방성에 의해 전도성상의 연결도도 이방성을 가지게 됨을 말해주는 결과이다. 전기전도도의 크기는 판상형의 기공형태로 부터 판단해볼 때 전도성상의 연결도를 떨어뜨릴 것으로 생각되어지는 (A) 방향이 (B) 방향 보다 낮은 값을 보여 미세구조 이방성에 따른 전도도차를 그대로 반영하고 있음을 보여준다. 한편 Fig. 8은 기공전구체를 포함하고 있는 음극 시편과 열간가압 성형에 의해 제조된 음극 시편을 900°C에서 10시간 환원시킨 후 측정한 전기전도도 결과이다. 그림의 결과에서 보면 기공전구체를 사용한 경우 소결체에서와 마찬가지로 환원후에도 방향에 따른 큰 차이를 보여주고 있는데 환원체에서는 소결체의 경우와 달리 Ni상만이 전도성상으로 존재해 그 이방성이 더 두드러짐을 볼 수 있다. 특히 연료전지의 구성상 실제 전류가 흐르는 방향이기 때문에 ohmic 손실과 직접적인 연관성을 가진 (A) 방향에서의 전기전도도가 연료전지의 작동온도인 800°C에서 100(s/cm) 이하의 값을 가져 실제 중저온형 연료전지가 요구하는 작동온도에서의

최저 전기전도도 값에 못 미치는 것으로 나타나 전극으로서의 역할을 수행하기에 적합하지 못함을 알 수 있었다. 한편 기공전구체를 사용하지 않았던 시편의 경우 기공전구체를 사용한 시편에서 보다 훨씬 높은 전기전도도 값을 보여주고 있었는데 특이하게도 전도도가 높은 (B) 방향 값보다도 더 높은 전도도값을 보여주고 있었다. 이는 단순히 기공구조의 이방성 뿐만 아니라 기공크기 및 분포에 따라 Ni상의 연결도가 많이 달라졌기 때문으로 보이는데 이에 대한 정량적인 분석은 앞선 연구들의[4,5] 연장선상에서 계속 진행중이다.

이상의 연구결과에서 보듯이 음극 복합체내의 기공구조는 일반적으로 요구되는 음극으로서의 세가지 요구조건인 낮은 ohmic 저항성분, 높은 가스 투과도, 활성점인 삼상계면의 효과적인 분포와 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 음극기판은 첫째, 전도성상의 연결도를 높여 전극물질의 ohmic 저항성분에 의한 전력손실을 줄이고, 두 번째 전극반응의 활성이 충분히 높도록 활성점이 충분히 존재하도록 하며 마지막으로 농도분극 저항성분에 의한 전력손실을 최소화할 수 있게 연료가스의 투과에 적합하도록 설계, 제조되어야 한다.

4. 결 론

SOFC 음극으로 사용되는 Ni-YSZ 복합체는 연료가스의 투과를 위해 다공성 구조를 가져야 하며 전극으로서의 역할도 병행해야하기 때문에 높은 전기전도도와 가스투과율을 필요로 한다. 또한 구조적으로 전극반응의 활성점으로 작용하는 전해질과 전극 그리고 기상간의 삼상계면이 효과적으로 구성되어 있어야 한다. 본 연구에서는 다공성 구조를 구현하기 위해 사용하는 기공전구체를 첨가하여 실제 기공의 방향성에 따른 미세구조 차이와 그 기공이 전기전도도와 가스투과율에 미치는 영향을 관찰하였다. 결과 기공전구체의 이방성에 의해 생긴 기공구조의 이방성과 기공전구체의 응집으로 인한 조대 기공의 형성은 음극기판 자체의 미세구조적인 불균일성을 유발할 뿐만 아니라 전지의 성능과 직접적으로 관련된 전기전도도와 가스투과도에 악영향을 끼치게 됨을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
2. H. Moon, J-H. Lee and H-W. Lee, "Ni Loss During the Fabrication of SOFC Anode, Ni-YSZ Composite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(2), 137-142 (2001).
3. J-H. Lee, G. D. Kim, Y. B. Sohn, H-W. Lee, S. W. Kim, H. S. Song and G. H. Kim, "Power Generating Characteristics and Long Term Stability of the Anode Supporting Type SOFC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(9), 847-855 (2000).
4. H. Moon, H-W. Lee, J-H. Lee and K-H. Yoon, "Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC Anode, Ni-YSZ: I. Microstructure Analysis," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(5), 479-490 (2000).
5. H. Moon, H-W. Lee, J-H. Lee and K-H. Yoon, "Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC Anode, Ni-YSZ: II. Temporal Variation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(12), 1140-1145 (2000).
6. H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida and T. Maruyama, "Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC," *Solid State Ionics*, **132**, 253-260 (2000).
7. D. Simwonis, A. Naoumidis, F. J. Dias, J. Linke and A. Morpoulou, "Material Characterization in Support of the Development of an Anode Substrate for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Res.*, **12**, 1508-1518 (1997).
8. R. N. Blumontal and M. A. Seitz, "Experimental Techniques," PP. 95-112 in Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, Ed. by N. M. Tallan, Marce Dekker, New York, 1983.