

Characterization of Ni-YSZ cermet anode for SOFC prepared by glycine nitrate process

Taesuk Lee[†], Jung-Hoon Ko*, Kangsik Lee** and Bokhee Kim*

Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Department of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University, Jeonbuk 561-756, Korea*

***Division of Advanced materials Engineering, Hydrogen & Fuel Cells Research Center Chonbuk National University, Jeonbuk 561-756, Korea*

(Received November 15, 2010)

(Revised January 31, 2011)

(Accepted February 11, 2011)

Abstract Ni-YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) composite powders were fabricated by glycine nitrate process. The prepared powders were sintered at 1300~1400°C for 4 h in air and reduced at 1000°C for 2 h in a nitrogen and hydrogen atmosphere. The microstructure, electrical conductivity, thermal expansion and mechanical properties of the Ni-YSZ cermets have been investigated with respect to the volume contents of Ni. A porous microstructure consisting of homogeneously distributed Ni and YSZ phases together with well-connected grains was observed. It was found that the open porosity, electrical conductivity, thermal expansion and bending strength of the cermets are sensitive to the volume content of Ni. The Ni-YSZ cermet containing 40 vol% Ni was ascertained to be the optimum composition. This composition offers sufficient open porosity of more than 30 %, superior electrical conductivities of 917.4 S/cm at 1000°C and a moderate average thermal expansion coefficient of $12.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ between room temperature and 1000°C.

Key words Ni-YSZ, SOFC, Powder synthesis, Glycine nitrate process, New renewable energy, Fuel cell

Glycine nitrate process에 의한 제조된 SOFC anode용 Ni-YSZ cermet의 물성 분석

이태석[†], 고정훈*, 이강식**, 김복희*

한국해양대학교 재료공학과, 부산, 606-791

*전북대학교 수소연료전지 특성화 대학원, 전주, 561-756

**전북대학교 재료공학과, 전주, 561-756

(2010년 11월 15일 접수)

(2011년 1월 31일 심사완료)

(2011년 2월 11일 게재확정)

요 약 Ni-YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) composite powders를 glycine nitrate process으로 만들었다. 합성된 분말은 1300~1400°C 4시간 동안 소성하였으며 1000°C에서 2시간 동안 질소 및 수소 분위기에서 환원 소성하여 Ni-YSZ cermet을 제조하였다. Ni의 부피비를 변화 시켜 각기 그들의 미세구조, 전기전도도, 열팽창 및 강도 특성을 알아보았다. Ni과 YSZ 상 사이에 상호 연결된 균질하게 분포된 다공성 미세구조를 얻을 수 있었다. 기공률, 전기전도도, 열팽창계수 및 곡강도 모두 Ni의 양에 민감하게 영향 받는 것을 알 수 있으며 40 vol%의 Ni를 함유한 Ni-YSZ cermet가 전극재료로 가장 적당하였다. 1350°C에서 소성한 40 vol% Ni-YSZ 시편의 경우 30%의 기공율, 65.5 Mpa의 강도, 917.4 S/cm의 전기 전도도(1000°C) 및 $12.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 의 열팽창계수(1000°C)를 가져 YSZ 전해질의 음극재료로 가장 적합하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-70-8628-5202

Fax: +82-2-546-1229

E-mail: loveneo@hanmail.net

1. 서 론

고체 산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 전해질, 음극, 양극, 연결재, 밀봉재 등으로 이루어져 있는데 음극의 재료로 Ni-YSZ cermet가 주로 쓰이고 있다. 전해질의 재료로 주로 쓰이고 있는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 음극에도 사용하는 이유는 고체 산화물 연료전지가 모두 세라믹으로 구성되어 있어 열팽창계수의 영향이 절대적이기 때문이다[1]. 따라서 전해질과 비슷한 열팽창계수를 갖는 음극의 특성이 요구되므로 YSZ와 고온의 환원 분위기에서도 안정하고 촉매 특성이 우수한 Ni를 첨가해 음극을 만드는 것이다. 또한 YSZ/Ni/Gas 삼상계면을 음극층 전체에 입체적으로 형성하여 음극의 전기·화학적 성능을 향상시키는 것이 중요한데 이를 위해 미세하고 균일한 크기의 분말의 합성이 요구된다[2]. 음극의 전기 전도도는 시편의 상들의 크기와 분포, 기공률 등의 영향을 크게 받는데 따라서 Ni가 고루 분포하여 연결되면서도 YSZ에 의해 Ni의 입성장을 막을 수 있는 구조로 이루어져야 한다[3-5].

Ni-YSZ 음극의 전기 전도도가 높으려면 Ni와 YSZ입자의 연결도(continuity)가 좋아야 하는데, 연결도는 구성 입자의 부피, 크기 및 분포에 영향을 받는다. 음극은 시편의 구조도 중요한데, 전기·화학 반응에 관여하는 반응기체가 잘 투과할 수 있는 기공의 고른 형성이 필요하다. 이를 통해 Ni, YSZ 및 기공의 삼상계면(TPB: Three-Phase Boundary)이 충분히 확보되어야 음극의 성능향상을 가져올 수 있다. 이 밖에 Ni-YSZ 음극은 장시간 작동을 할 때 일어나는 Ni의 조대화(coarsening)때문에 TPB면적이 감소하여 전기 전도도가 감소하는 등의 고온의 환원 분위기에서 물성을 유지하기가 어려운 문제점을 안고 있다[4-6]. 이 같은 문제점들을 효과적으로 보완하고 개선시키기 위해서는 분말의 크기가 적고 균질한 형태로 제조하는 것이 필수적이다. 이를 통해 고르게 분산된 YSZ 분말에 의해 Ni의 성장을 억제시킬 수 있고 TPB의 면적을 보다 넓게 분포시킴으로써 음극의 성능을 향상시킬 수 있기 때문이다[7, 8].

따라서 본 연구에서는 음극에 Ni가 고르게 분포하면서 적당한 공극을 갖는 구조를 만들기 위하여 GNP(glycine nitrate process)를 이용해 나노 크기의 미세하고 크기가 균일한 Ni-YSZ 분말을 제조하였으며 소결체에 대한 환원소성을 통해 Ni-YSZ cermet를 제조하여 그 전기적, 열적 및 기계적 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. Ni-YSZ cermet 제조

본 연구에서는 연료극의 조성을 $x\text{vol}\%$ Ni-(100-x)vol%

YSZ($x = 30, 40, 50, 60, 70$)로 선정하여 GNP법에 의해 분말을 합성하였다. 합성된 분말에 PVA를 16 wt% 첨가하여 60°C에서 12시간 건조한 후 길이 30 mm와 폭 4 mm의 바(bar) 형상으로 800 kg/cm² 압력을 가하여 일축 성형하였다. 성형체에 대해 승온 속도 3°C/min으로 600°C까지 가열하고 30분 유지하여 PVA를 제거한 다음, 승온 속도 5°C/min으로 1300, 1350 및 1400°C로 가열하고 각 최고 온도에서 4시간 유지하여 NiO-YSZ 소결체를 제조하였다. 소결된 NiO-YSZ는 질소가스 100 cc/min과 수소가스 60 cc/min의 혼합가스 분위기에서 승온 속도 5°C/min로 1000°C까지 가열하고 2시간 유지하여 Ni-YSZ cermet을 제조하였다. GNP법에 의해 제조된 cermet 분말 및 소결체의 상합성 및 미세구조는 이전의 논문에서 상술한 바와 같다[9].

2.2. 전기 전도도 측정

소결체 표면을 경면 연마하여 백금 페이스트(paste)를 도포한 후, 질소가스 100 cc/min과 수소가스 60 cc/min의 혼합가스 분위기에서 승온 속도 5°C/min로 1000°C까지 상승시킨 후 15분간 유지하여 열처리 하였다.

Ni-YSZ 시편의 전기전도도(S/cm)는 직류 4전자법(DC 4-probe method)으로 상온에서 1000°C까지의 범위에서 측정하였다. 전기전도도 측정은 분위기로 안에 300 cc/min의 질소가스와 100 cc/min의 수소가스의 혼합가스를 흘려주면서 5°C/min의 승온 속도로 상온에서 1000°C까지 온도를 상승시키면서 측정하였다. 50°C 간격으로 각 온도구간에서 15분간 유지시킨 후 직류 전류값을 일정하게 하고 전압값을 측정하였다. 측정된 전류(I)와 전압(V)을 plot하여 얻은 I-V 직선의 기울기로부터 저항을 구하였다.

2.3. 강도 및 열팽창계수 측정

만능시험기를 사용하여 KSL 1591에 따라 세라믹스의 굽힘 강도를 측정하였다[10]. 실험에 쓰인 시편은 연마

Table 1
Open porosity and thermal expansion coefficient of Ni-YSZ cermet sintered at 1350°C for 4 h and reduced at 1000°C for 2 h with various Ni contents

Composition	Thermal expansion coefficient	Open porosity (%)
YSZ	$10.52 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	-
30 vol% Ni-YSZ	$12.51 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	21.3
40 vol% Ni-YSZ	$12.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	30.1
50 vol% Ni-YSZ	$13.51 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	34.2
60 vol% Ni-YSZ	$13.54 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	38
70 vol% Ni-YSZ	$14.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	44.7

기를 이용하여 표면을 경면 연마하여 준비하였다. 두께 2.7 mm, 폭 3 mm, 그리고 시편길이를 20 mm로 하여 측정간격을 16 mm로 맞춘 만능시험기에 장착한 후 실험을 진행하였다. 시편에 가해진 하중은 0.2 mm/min으로 하였고 각 조성 당 5개의 시편을 준비하여 반복실험 후 가장 편차가 큰 2개의 시편의 값은 배제하고 남은 3개의 시편의 측정값을 평균하여 강도를 알아보았다.

고체 산화물 연료전지에서 내구성과 관련된 열팽창성은 중요한 요소 중 하나이다. 작동온도가 상온에서 1000°C에 이를 만큼 폭이 커서 구성요소의 열팽창계수의 차이는 연료전지의 수명과 직결된다. 이에 대한 음극과 전해질과의 열팽창계수 차이를 알아보기 위해 각 조성별로 두께 2.7 mm, 폭 3 mm, 그리고 길이 20 mm의 시편을 준비하여 Netzch DIL 403C 장비를 이용하여 상온에서 1000°C까지의 열팽창계수를 측정하였다. 측정 중 음극의 Ni가 산화되는 것을 방지하기 위해 아르곤 가스 분위기에서 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기 전도도 측정

Fig. 1는 제조된 cermet(50 vol% Ni-YSZ)의 미세구조로 상호 연결된 균질하게 분포된 다공성 미세구조를 보이며 소결온도가 상승할수록 기공이 줄어들어 치밀화됨을 관찰할 수 있었다. 이 시료들에 대해 상온에서 1000°C까지 직류 4단자법으로 측정된 전기 전도도를 Ni의 함량에 따라 30~70 vol% 변화시켜 Fig. 2에 각각 나타내었다. 5가지의 조성으로 실험을 진행하였기 때문에 조성에 따라 온도별로 전기 전도도를 나타내었는데 Ni의 함량이 30 vol%를 넘는 조성들로서 온도가 증가할수록 저항

이 낮아지는 세라믹 거동이 아닌, 저항이 증가하는 금속 거동을 보이고 있다. Fig. 2의 시편들의 전기 전도성은 Ni의 함량이 많은 조성일수록 소결온도가 높은 시편일수록 대체적으로 전기 전도도가 높게 나타나고 있는데 이는 Ni의 함량이 증가하는 경우에는 전자 전도의 통로인 Ni의 연결성이 증가하기 때문에 전기 전도성이 증가하는 것으로 보인다. 그리고 소결온도가 높은 시편일수록 기공의 분포가 적고 밀도가 증가하므로 역시 Ni의 연결성이 증가하여 전기 전도성이 증가하는 것으로 사료된다.

조성에 따른 전기 전도도의 변화를 알아보기 위해 Fig. 3에 각 조성에 따른 소결 온도별 전기 전도도를 표시하여 그 경향성을 알아보았다. 일반적으로 Ni의 함량이나 소결온도가 증가하면 전기 전도도가 증가하나 소결 온도 1400°C와 1350°C의 전기 전도도가 역전된 것을 볼 수 있는데 이는 높은 소결온도로 인해 1400°C에서 얻은 시편의 경우 Ni의 입성장으로 인하여 전자 전도의 통로 역할을 하는 Ni의 연결성이 소결 온도 1350°C의 시편에 비해 떨어지는 원인으로 작용하고 이것이 결국 전기 전도성을 저하시키는 것으로 생각된다.

3.2 시편의 강도 및 열팽창계수

단전지의 제조에 있어서 음극 지지체 형의 전극 제조를 통한 연구가 활발히 진행되고 있다[11, 12]. 이에 따라 음극에 요구되는 특성으로 일정 수준 이상의 강도가 요구되고 있다. 또한 음극은 전해질과 직접 연결된 부분으로 열팽창성이 전해질과 유사해야 열적 및 기계적 안정성이 보장된다. 실험에 사용된 시편이 요구 특성에 얼마나 부합하는지를 알아보기 위해 만능시험기를 이용하여 3점 굽힘 강도 측정을 하였다. 이때 사용한 시편은 적당한 기공율과 전기 전도성을 갖는 소결 온도 1350°C

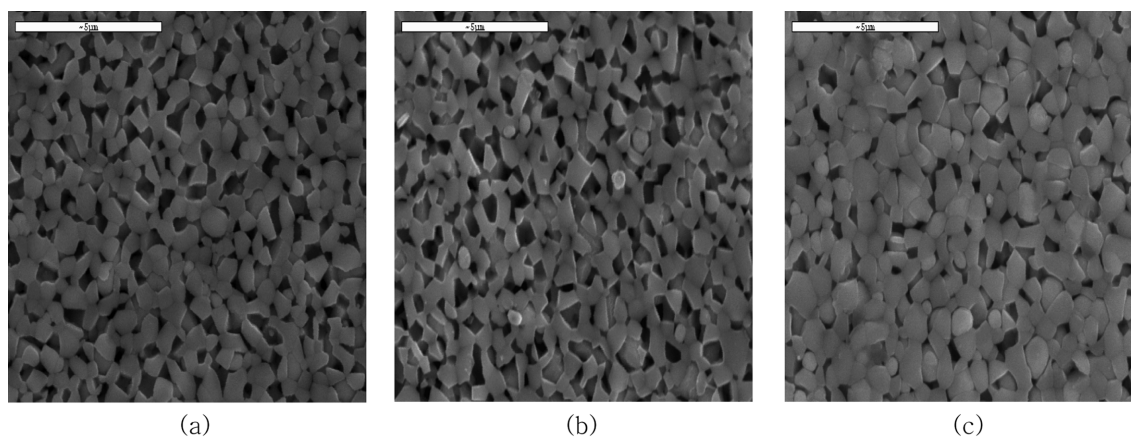


Fig. 1. A typical microstructure of Ni-YSZ (50 vol% Ni) cermet sintered at (a) 1300°C for (b) 1350°C (c) 1400°C 4 h and reduced at 1000°C for 2 h.

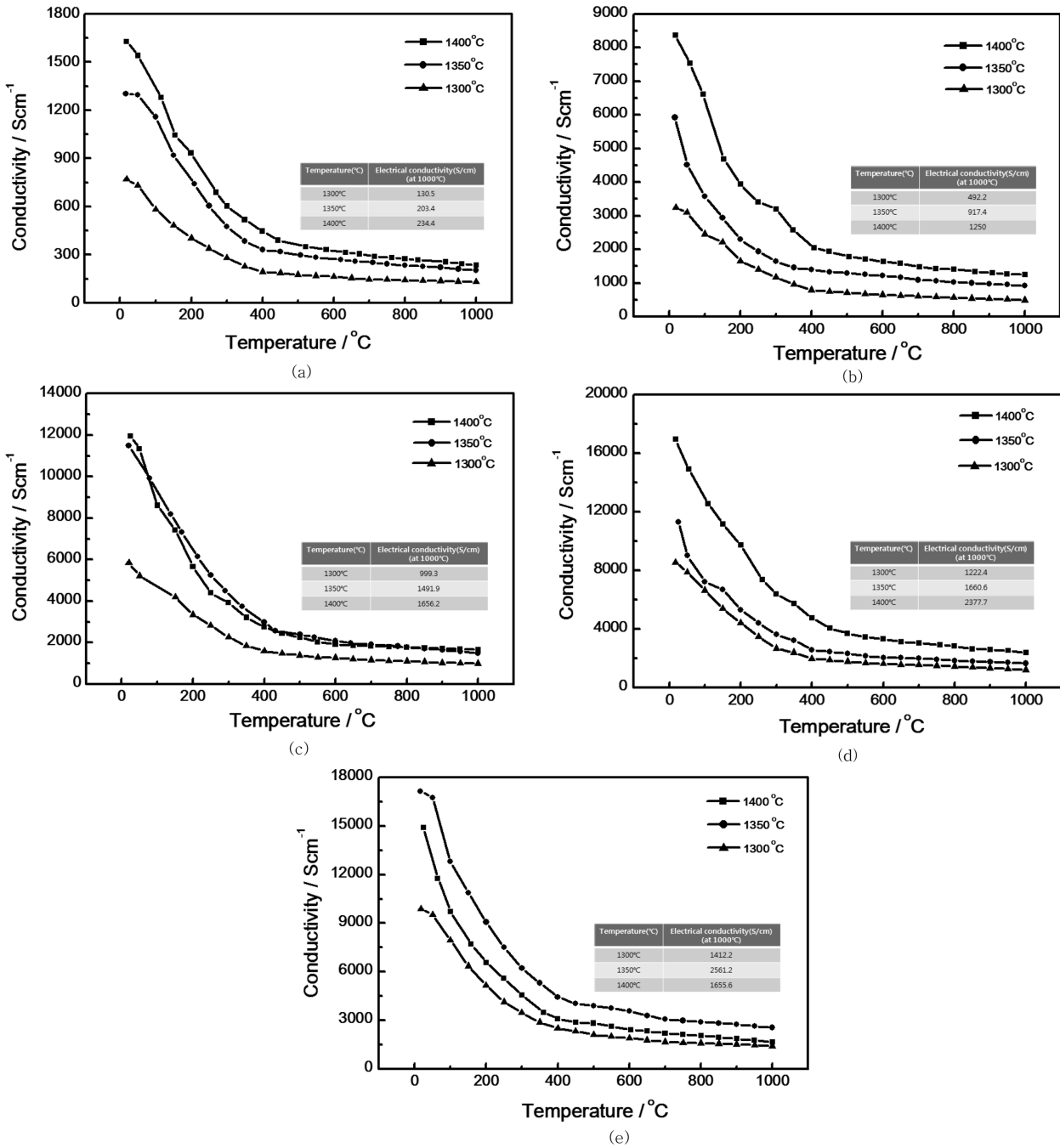


Fig. 2. Electrical conductivity of Ni-YSZ cermets (a) with 30 vol% Ni-YSZ, (b) with 40 vol% Ni-YSZ, (c) with 50 vol% Ni-YSZ, (d) with 60 vol% Ni-YSZ, (e) with 70 vol% Ni-YSZ.

에서 소결하고 1000°C에서 환원하여 제조한 것으로 측정값은 Fig. 4에 나타내었다. Ni의 함량이 증가할수록 그 강도가 증가하는 경향을 보여주는데 50 vol% Ni-YSZ 시편에서 최대값을 보이고 이후에 Ni의 양이 증가하여도 50 vol% Ni-YSZ 시편보다 현저히 낮은 강도값을 보였다. 이것은 50 vol% Ni-YSZ 이하의 시편에서는 금속인 Ni의 함량 증가가 강도 향상에 영향을 끼칠 수 있으나[13], 그 이상의 함량에서는 기공의 증가로

인하여 강도가 낮아졌다고 생각된다.

또 하나의 중요 물성중의 하나인 열팽창계수를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 1350°C에서 소성한 시편들이 사용되었으며 아르곤 가스 분위기 하 상온에서 1000°C까지의 열팽창계수를 측정하였다. GNP법을 통해 순수한 YSZ를 제조하여 함께 측정하였다. Ni의 함량이 증가할수록 열팽창계수의 값이 증가하고 있으며, 이는 순수한 YSZ가 $10.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 열팽창계수를 갖고 Ni는 $16.9 \times$

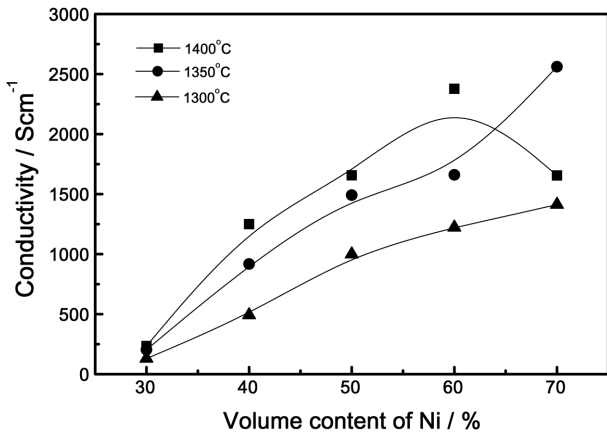


Fig. 3. Electrical conductivity of Ni-YSZ cermets at 1000°C with different amounts of Ni.

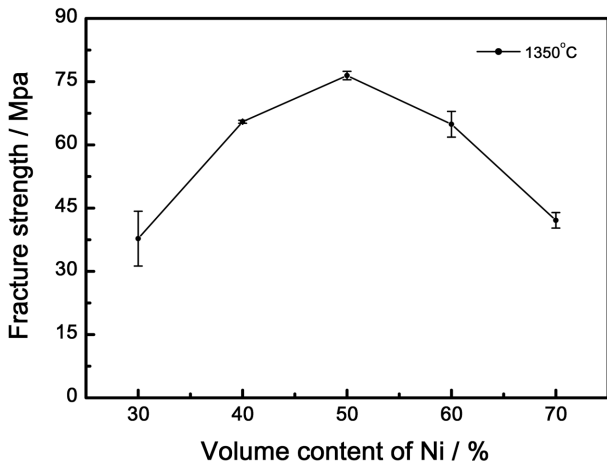


Fig. 4. Fracture strength of Ni-YSZ cermets with various Ni contents.

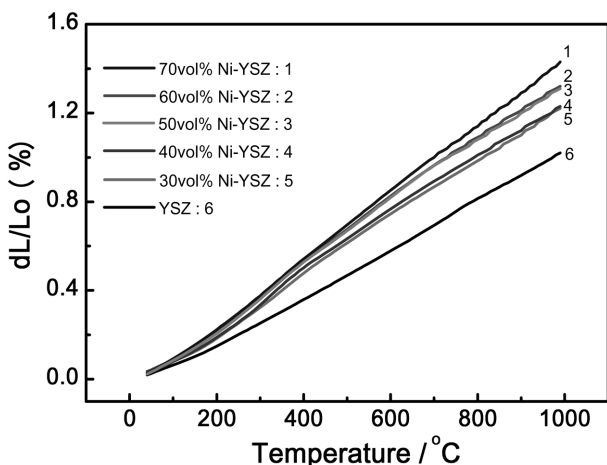


Fig. 5. Thermal expansion coefficient of Ni-YSZ cermets sintered at 1350°C for 4 h and reduced at 1000°C for 2 h with various Ni contents.

$10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 열팽창계수를 갖기 때문에 Ni의 첨가량 증가가 열팽창계수의 증가를 가져온다고 여겨진다.

4. 결 론

GNP를 이용하여 분말을 합성하고 제조된 SOFC anode 용 Ni-YSZ cermet의 물성에 대한 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Ni의 함량과 소결온도의 증가에 따라 전기 전도도가 증가하였으나 70 vol% Ni-YSZ에서는 Ni의 응집특성으로 인해 1400°C보다 1350°C가 더 높은 전기 전도도를 보였다.

2) 극강도는 50 vol% Ni-YSZ에서 최대값인 76.5 Mpa의 값을 보이고 그 이후에 Ni의 함량이 증가하여도 강도가 감소하였다. 50 vol% Ni-YSZ를 기준으로 Ni의 함량이 적을 경우에는 Ni의 함량 증가가 강도 향상을 가져왔다. 그러나 Ni의 함량이 많은 조성의 경우에는 기공의 증가로 인하여 강도가 저하하였다.

3) 열팽창계수는 Ni함량이 증가함에 따라 증가하였고, 이는 순수한 YSZ 보다 Ni의 열팽창계수가 크기 때문에 Ni의 첨가량 증가가 열팽창계수의 증가를 가져온다고 여겨진다.

4) 1350°C에서 소성한 40 vol% Ni-YSZ 시편이 30%의 기공율, 65.5 Mpa의 강도, 917.4 S/cm의 전기 전도도 (1000°C) 및 $12.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 열팽창계수(1000°C)를 가져 YSZ 전해질의 음극재료로 가장 적합한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] 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* 166 (2004) 251.
- [2] K. Eguchi, Y. Kunisa, K. Adachi, M. Kayano, Kayano, K. Sekizawa and H. Arai, "An effect of anodic reaction on the current-voltage characteristics of solid oxide fuel cells", *Chemistry Letters* (1995) 963.
- [3] S. Primdahl and M. Mogensen, "(La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells", *J. Electrochem. Soc.* 146(8) (1999) 2827.
- [4] Y. Yin, W. Zhu, C. Xia and G. Meng, "Fabrication and performance of impregnated ni anodes of solid oxide fuel cells", *J. Power Sources* 132 (2004) 36.
- [5] N.Q. Minh, "Ceramic fuel cells", *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 563.
- [6] G. Matula, T. Jardiel, R. Jimenz and A. Varez, "Microstructure, mechanical and electrical properties of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells", *Archives of Materials Sci. & Eng.* 32 (2008) 21.
- [7] N.Q. Minh, "Ceramic fuel cells", *J. Am. Ceram. Soc.* 76[3] (1993) 563.
- [8] J.W. Heo, D.S. Lee, J.H. Lee, J.D. Kim, J.S. Kim, H.W. Lee and J.H. Moon, "Effect of the pore structure on the

- anodic property of SOFC”, J. Kor. Ceram. Soc. 39[4] (2002) 86.
- [9] T.S. Lee, J.H. Ko and B.H. Kim, “Synthesis of Ni-YSZ cermet for SOFC by glycine nitrate process”, J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technology 20(6) (2010) 289.
- [10] KS L, “Testing Method for Flexural Strength (Modulus of Rupture) of High Performance Ceramics”, KS L 1591 (1995).
- [11] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, “Structure and polarization characteristics of solid oxide fuel cell anodes”, Solid State Ionics 40 (1990) 402.
- [12] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito and K. Nogi, “Morphology control of the electrode electrolyte by a sol-gel coating method”, J. Power Source 110 (2002) 91.
- [13] Z.-C. Chen, Y. Sakane, T. Tsurumaki, Y. Ayame and F. Fujita, “Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ cermet for SOFC”, 16th International conference on composite materials (2007) 1.