

적층 평판형 SOFC에서 LSM 전극의 기공 제어

이원준¹, 여동훈^{2,a}, 신호순², 정대용¹

¹ 인하대학교 신소재공학부

² 한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹팀

Porosity Control in LSM Electrode Formation in Layered Planar SOFC Module

Won-Jun Lee¹, Dong-Hun Yeo^{2,a}, Hyo-Soon Shin², and Dea-Yong Jeong¹

¹ Department of Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

² Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Engineering Ceramic Team, Icheon 467-843, Korea

(Received November 10, 2014; Accepted November 21, 2014)

Abstract: In solid oxide fuel cell system, yttria-stabilized zirconia is generally adopted as the electrolyte, which has high strength and superior oxygen ion conductivity, and the air electrode and the fuel electrode are attached to this. Recently, new structure of 'layered planar SOFC module' was suggested to solve the reliability problem due to the high temperature stability of a sealing agent and a binding material. In this study to materialize the air electrode in a layered planar SOFC module, the LSM ink was coated to form homogeneous electrode in the channel after the ink preparation. As the porosity control agent, PMMA or active carbon powder was adopted with use of a commercial dispersant in ethanol. The optimal amounts of both the porosity control agents and the dispersant were determined. Four (4) vol% of the dispersant for the LSM-PMMA case and 15 vol% for LSM-carbon powder showed the lowest viscosities respectively to indicate the best dispersed states of the slurries. With PMMA and carbon powder, sintered LSM ink shows the relatively homogeneous distributions of pores and with increases of the agents, the porosities increased in both cases. From this, it can be thought that the amount of the PMMA or carbon powder could be used to control the porosity of the LSM ink.

Keywords: Solid oxide fuel cell (SOFC), Layered planar type, LSM ink, PMMA, Carbon

1. 서론

SOFC는 고온에서 동작하므로 에너지 변환 효율이

높아 친환경적인 차세대 대표적인 에너지원으로 기대되고 있는 연료전지이다 [1-3]. SOFC는 산소이온 전도성이 우수한 지르코니아(8YSZ)를 전해질로 널리 사용하고 있으며 [4], 여기에 공기극 및 연료극이 부착되어 있는 형태를 취한다. 전해질층이 일반적으로 600°C 이상의 고온에서 이온 전도성이 나타나기 때문에 동작 온도가 높아 고온 작동에 따른 밀봉재 및 고온용 접속 소재의 안정성 문제로 인하여 신뢰성 확보

a. Corresponding author: ydh7@kicet.re.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가 어려워 상용화에 어려움을 겪고 있으므로 이를 해결하고자 다양한 시도가 진행되고 있다 [5,6]. 최근에 새로운 시도로 YSZ 시트를 이용하여 구조체 전체를 적층하여 일체형으로 소결하는 적층 평판형 SOFC 모듈 구조가 제안되었으나, 어려운 공정기술 문제로 인하여 지금까지 구체적인 보고가 전무한 실정이다.

공기극의 경우 소결온도가 1,200°C 대역으로 YSZ에 비하여 상대적으로 낮고 반응성이 우수하여 적층 일체형 모듈 제조를 위한 공정에서 연료극과 동시 소결이 불가능하므로 적층 일체형 모듈을 먼저 제조한 후 채널에 후 공정으로 전극을 도포하는 방법을 취할 수밖에 없다. 그러나 이러한 LSM 잉크 제조 및 이들 전극의 기공률 제어에 관한 보고는 아직까지 구체적으로 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 적층 평판형 SOFC 모듈의 공기극 전극 구현을 위하여 LSM 파우더에 기공 형성제로 PMMA와 카본 함량을 변화시켜가며 용매로는 에탄올, 분산제로는 BYK-111을 사용하여 잉크를 제작한 후, YSZ 구조체의 채널 내부에 균일하게 코팅을 하고자 하였다. 이때 LSM 전극의 기공률을 제어하기 위하여 기공률, 기공형상, 기공 분포에 미치는 영향을 고찰하였다. 그리고 기공률이 확보된 LSM 잉크를 YSZ 표면에 균일하게 코팅하기 위하여 LSM 합성과 잉크 제조를 위한 최적 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

적층 평판형 SOFC 모듈의 공기극 재료인 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 파우더를 합성하기 위해 출발원료로 La_2CO_3 (99.9%, Daejung Chemical and Metals Co. Ltd., Korea), SrCO_3 (99.9%, High Purity Materials Kojundo Co., Ltd., Japan), MnCO_3 (99.9%, Sigma-Aldrich Co., LLC., America)를 0.8:0.2:1의 비율로 칭량하여 에탄올(99.5%, Daejung Chemical and Metals Co., Ltd., Korea) [7]을 용매로 볼밀을 이용하여 24시간 혼합하였다. 혼합된 분말을 100°C 오븐에서 건조한 후 페로브카이트 단일상이 형성되는 950°C에서 1시간 유지하여 LSM 파우더를 합성하였다. 잉크의 기공률 제어를 위한 기공 형성제로는 카본과 폴리머계인 PMMA를 사용하였으며, 카본 입도 균일성을 확보하기 위하여 24시간 볼밀링하여 분쇄한 후 #100 메쉬로 체가름을 하여 사용하였으며, 이때 D_{50} 은

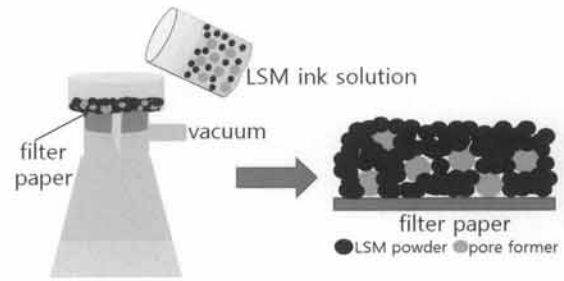


Fig. 1. Schematic drying process of LSM ink with use of filtering funnel.

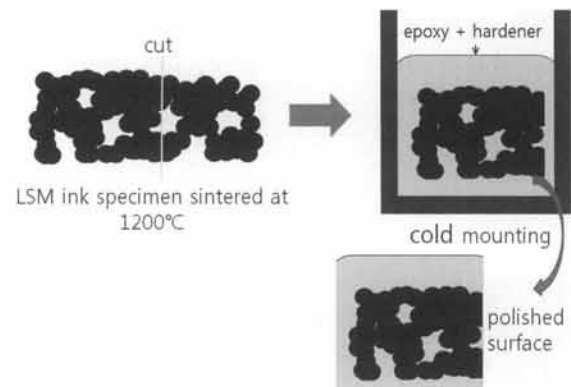


Fig. 2. Schematic sample preparation of sintered LSM ink specimen for observation microstructures.

4.47 μm 를 나타내었다. PMMA는 3~6 μm 크기를 사용하였으며 D_{50} 은 6.61 μm 를 나타내었다. 분산제로는 세라믹 분말을 이용하여 잉크를 제조할 때 분산성 확보가 용이한 것으로 알려진 copolymer acidic계 상용 분산제인 BYK-111 (BYK-Chemie, Germany)을 선정하였다. Solid loading 20 vol%에 해당하는 LSM 분말과 기공 형성제인 카본과 PMMA를 넣은 후 에탄올과 BYK-111을 넣고 24시간 동안 볼밀을 이용하여 슬러리를 제조하였다 [10]. 이렇게 혼합한 1차 슬러리를 solid loading 5 vol%의 잉크로 희석하기 위해 에탄올과 BYK-111을 첨가하여 24시간 밀링하여 잉크를 제조하였다.

LSM 잉크의 분산성과 기공률을 측정하기 위하여 그림 1에서와 같이 잉크 상태의 분산성을 그대로 반영할 수 있도록 필터 프레스를 이용하여 급격하게 침전시킨 후 LSM 잉크 침전물을 건조하였다. 소결한 LSM 잉크의 기공 분포와 기공률을 측정하기 위하여 소결시편을 폴리싱하게 되면 기공률이 높아서 상대적

으로 약한 기공 부분이 떨어져 나가는 현상이 발생하여 기공의 미세구조를 관찰할 수 없었다. 따라서 그림 2에서와 같이 소결된 시편의 파단면을 절단한 후 시편을 에폭시와 경화제를 사용하여 시편의 기공에 에폭시 수지를 침투시킨 후 시편의 파단면을 폴리싱하여 기공의 미세구조를 관찰하였다.

입도분석기 (LA-950 V2, HORIBA, Japan)와 점도계 (Prammable viscometer DV II+ Pro, BROOKFIELD, Canada)를 사용하여 제조된 LSM 분말의 입도 및 점도를 측정하였으며, 점측각 측정기 (FM40 Easydrop standard, KRUSS, Germany)를 사용하여 점측각을 측정하였다. 채널 내부에 코팅된 전극의 미세구조 및 두께를 주사전자현미경 (JSM 6700F, Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

적층 평판형 SOFC 모듈의 채널 표면에 잉크를 균일하게 코팅하기 위해서는 점도가 낮은 잉크를 잘 분산시키고 채널 내부 YSZ 표면에 잉크가 균일하게 코팅되어야 한다. 따라서 잉크 내에 LSM 분말을 균일하게 분산하는 것이 중요하며, 이를 위해서는 용매의 양, 적절한 분산제의 선정 및 최적의 분산제 함량을 결정하여야 한다.

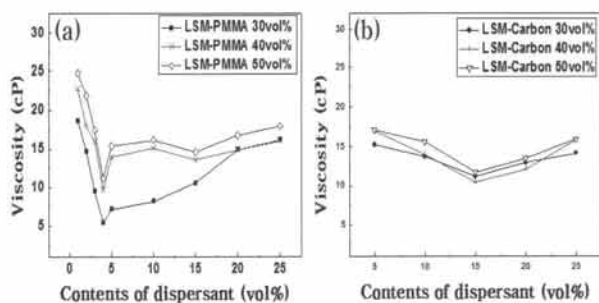


Fig. 3. Viscosity changes of LSM inks with amount variation of pore for agents; in the case of (a) LSM-PMMA and (b) LSM-activated carbon.

그림 3은 에탄올을 용매, BYK-111을 분산제로 사용하여 LSM 파우더에 분산제와 기공 형성제인 카본과 PMMA 함량을 변화시켜가며 제조한 잉크의 점도 변화를 나타내었다. LSM 잉크의 점도대역은 약 25 cP

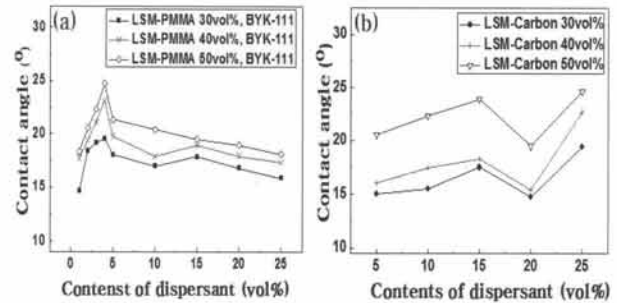


Fig. 4. Contact angle changes of LSM inks to YSZ substrate with amount variation of dispersant; in the case of (a) LSM-PMMA and (b) LSM-activated carbon.

이하로 낮은 값을 나타내었고 분산성은 양호한 것으로 사료된다. LSM에 PMMA를 첨가하였을 경우에는 BYK-111 분산제를 4 vol%, LSM에 카본을 첨가하였을 경우에는 BYK-111 분산제를 15 vol%를 첨가했을 때 가장 낮은 점도를 나타내었으며, 그 이상을 첨가하였을 경우에는 점도값이 높아지는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 분산제 함량 변화에 따른 점도를 측정할 경우 나타나는 경향으로 분산제가 분말 입자 표면에 흡착되어 분자사슬을 형성하게 되며 입자 표면에 흡착된 분산제들 간에 입체장애 메커니즘에 의해 입자와 입자 사이에 거리가 충분히 확보되어 낮은 점도값을 나타내게 된다. 그러나 분산제가 과잉으로 첨가된 경우 분산제는 분말 입자 표면에 더 많은 분자사슬을 만들고 이들이 서로 꼬이게 되어 분말의 응집을 증가시키고 점도가 증가하게 된다 [8,9].

점측각 (contact angle)은 고체 표면의 젖음성 (wettability)을 나타내는 척도로서 대부분 교착된 물방울 (sessile drop)에 의해 측정되며 낮은 점측각은 높은 젖음성을 나타내고 높은 점측각은 낮은 젖음성을 나타낸다 [10]. LSM 잉크와 코팅되는 YSZ 세라믹과의 점측각이 작아지면 잉크의 퍼짐성이 좋아지게 되어 세라믹 표면에 코팅되는 LSM 잉크의 코팅 균일성을 얻을 수 있으므로 점측각이 낮은 분산제를 선정하는 것이 중요하다.

에탄올을 용매로 사용하였을 경우 BYK-111 분산제 함량변화에 따라 제조한 잉크를 소결한 YSZ 기판 위에 한 방울씩 떨어뜨려 점측각을 측정한 결과를 그림 4에 나타내었다. LSM에 PMMA를 혼합한 잉크의 경우에는 BYK-111을 4 vol% 첨가한 경우에 가장 높

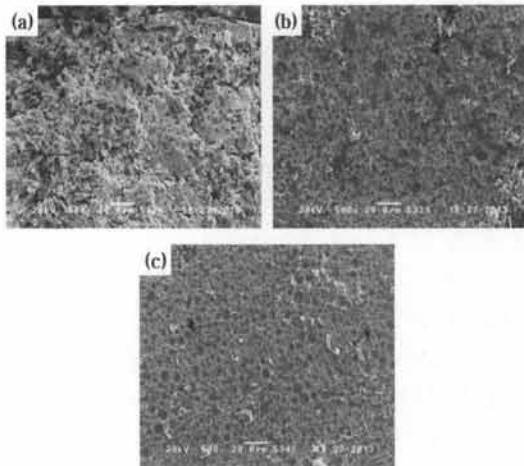


Fig. 5. Microstructures of sintered specimens with addition of PMMA into LSM ink; PMMA amount of (a) 30 vol%, (b) 40 vol%, and (c) 50 vol%.

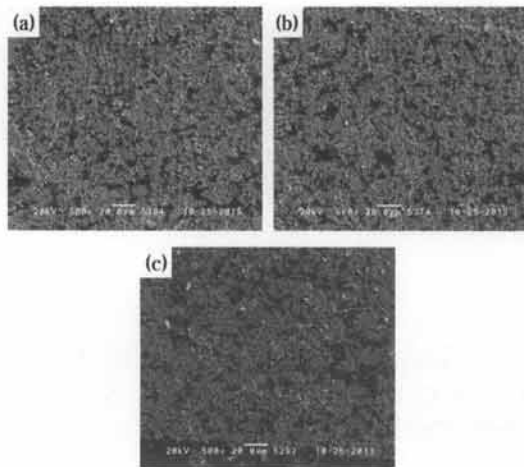


Fig. 6. Microstructures of sintered specimens with addition of activated carbon into LSM ink; carbon amount of (a) 30 vol%, (b) 40 vol%, and (c) 50 vol%.

은 접촉각을 나타내었으며, 1 vol%를 첨가하였을 경우에 가장 낮은 접촉각을 나타내었다. LSM에 카본을 혼합한 잉크의 경우에는 BYK-111을 15 vol% 첨가한 경우에 가장 높은 접촉각을 나타내었으며, 20 vol%를 첨가하였을 경우에 가장 낮은 접촉각을 나타내었다.

그림 5는 LSM에 PMMA를 30, 40, 50 vol%로 각각 혼합하여 제조한 잉크를 소성한 시편의 파단면 미세구조를 나타내었다. PMMA 함량이 증가할수록 기공의 양이 증가하는 것을 볼 수 있으며, 기공의 크기

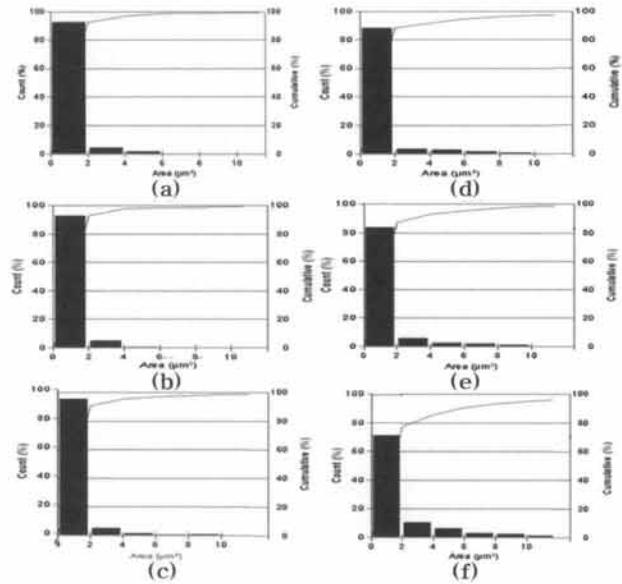


Fig. 7. Pore size distribution according to PMMA and carbon in LSM ink as pore former. (a) PMMA 30 vol%, (b) PMMA 40 vol%, (c) PMMA 50 vol%, (d) carbon 30 vol%, (e) carbon 40 vol%, and (f) carbon 50 vol%.

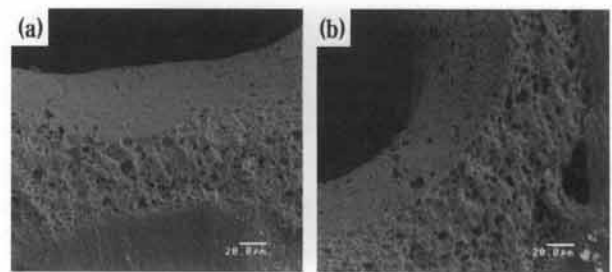


Fig. 8. The channel morphologies of YSZ module coated LSM-PMMA ink with BYK-111 4 vol%. (a) center and (b) edge.

는 증가하지 않는다. 그러나 PMMA 함량이 30 vol% 일 때 기공 분포의 균일성이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 균일한 크기의 PMMA 함량을 제어함으로써 LSM 잉크의 기공률을 제어할 수 있음을 나타낸다.

그림 6은 LSM에 카본을 30, 40, 50 vol%로 각각 혼합하여 제조한 잉크를 소성한 시편의 파단면 미세구조를 나타내었다. 카본의 함량이 증가할수록 기공도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 카본의 함량이

50 vol%인 경우에는 30 vol% 혼합한 경우와 같이 작은 기공들도 관찰되었지만 큰 기공들이 증가하는 것을 볼 수 있다.

그림 7은 LSM에 카본과 PMMA를 각각 기공 형성제로 첨가한 시편의 미세구조를 이용하여 이미지 분석을 통한 기공의 분포를 관찰한 결과이다. PMMA의 경우 함량 증가에 관계없이 기공의 크기는 일정하게 관찰되었으나, 카본의 경우는 PMMA에 비해 30 vol%에서도 이미 큰 기공들이 존재하고 있으며 카본의 함량이 증가함에 따라 큰 기공들이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. PMMA는 polymer로 분산성 확보가 용이한 반면 카본은 함량이 증가할수록 응집발생여지가 많고 분산성 확보가 어려워 큰 기공들이 증가한 것으로 판단된다. 이러한 현상은 그림 6의 미세구조에서도 확인할 수 있다.

그림 8은 적층 평판형 SOFC 모듈의 채널 내부 전해질층인 YSZ층 가운데와 모서리 부분에 LSM 잉크로 코팅한 후 1,200°C에서 소결한 시편의 미세구조를 나타내었다. 이 때 잉크는 LSM에 PMMA를 50 vol% 혼합한 후, 분산제로 BYK-111을 4 vol% 첨가하여 제조하였다. 이렇게 형성된 LSM 전극은 YSZ층 위에 비교적 균일하게 형성되었으며, LSM 전극의 두께는 가운데 부분은 40 μm 이상을 나타내고 있으며, 모서리 부분은 더 두껍게 형성되었다. 이것은 LSM 잉크가 채널 모서리 부분에 몰려 상대적으로 두껍게 코팅이 된 것으로 사료된다. LSM 전극층에는 작은 기공들이 골고루 분포되어 있으나 부분적으로 큰 기공 관찰되어, LSM 잉크를 평면에 코팅한 경우에 비해 SOFC 모듈의 채널 내부 코팅 시 기공 분포의 균일성이 낮은 것으로 판단된다. 이러한 현상은 SOFC 모듈 채널 내부에 LSM 잉크를 코팅하는 공정기술과 관계가 있으므로 이에 대한 최적화가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 적층 평판형 SOFC 모듈의 공기극 전극 구현을 위하여 고상반응법을 이용하여 950°C에서 단일상의 LSM을 합성하였다. LSM 파우더에 기공 형성제로 PMMA와 카본 함량을 변화시켜 가며 용매로 에탄올, 분산제로는 BYK-111을 사용하여 잉

크 제조 시 기공률 제어 및 SOFC 전해질층인 YSZ 표면에 LSM 잉크를 코팅하기 위한 최적 조건을 찾고자 하였다.

LSM 파우더에 기공 형성제로 PMMA를 혼합하였을 경우에는 BYK-111을 4 vol%, LSM과 카본을 혼합하였을 경우에는 BYK-111을 15 vol%를 첨가하였을 때 가장 낮은 점도를 나타내어 분산성이 가장 우수한 특성을 나타내었다. YSZ 기판 표면에 LSM 잉크 코팅 시 균일성을 평가할 수 있는 접촉각을 측정된 결과, LSM과 PMMA를 혼합한 잉크의 경우에는 1 vol%, LSM과 카본을 혼합한 잉크의 경우에는 20 vol%를 첨가하였을 경우에 접촉각이 상대적으로 가장 낮은 값을 나타내었다.

LSM에 PMMA와 카본을 각각 혼합하여 소성한 결과 기공이 비교적 균일하게 분포하였다. PMMA와 카본의 함량이 증가할수록 기공이 증가하는 경향을 나타내어 PMMA와 카본 함량을 제어함으로써 LSM 잉크의 기공률을 제어할 수 있었다. PMMA 함량이 증가할 경우에는 기공의 크기가 증가하지는 않았으나, 카본의 함량이 증가할수록 큰 기공들이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 기공률 또한 PMMA가 더 높게 나타났다.

REFERENCES

- [1] D. S. Cameron, *Platinum Met. Rev.*, 53, 147 (2009).
- [2] J. S. Ji, C. H. Kim, Y. Kang, and K. S. Sim, *Korean Chem. Eng. Res.*, 43, 627 (2005).
- [3] S. C. Singhal, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 42, 777 (2006).
- [4] S. Kakac, A. Pramuangroenkij, and X. Y. Zhou, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32, 761 (2007).
- [5] J. W. Moon, G. D. Kim, K. T. Lee, and H. L. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 38, 466 (2001).
- [6] X. Sun, S. Li, J. Sun, X. Liu, and B. Zhu, *Int. J. Electrochem. Soc.*, 2, 462 (2007).
- [7] W. Shen, Y. Zhao, and C. Zhang, *Thin Solid Films*, 483, 382 (2005).
- [8] Y. Liu, and L. Gao, *Mater. Chem. Phys.*, 78, 480 (2002).
- [9] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, and P. Pinasco, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 361 (1997).
- [10] S. H. Chae, Y. W. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, and J. S. Bea, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 45, 65 (2008).