

고체 산화물 연료전지의 양극재료용 초미분체 NiO/YSZ 복합체 재료합성 연구

Synthesis of Ultrafine NiO/YSZ Composite Powder for Anode Material of Solid Oxide Fuel Cells

최창주, 김태성, 황종선¹, 김선재²
전남대, 담양대¹, 한국원자력연구소²

Chang-Joo Choi, Tae-Sung Kim, Jong-Sun Hwang¹, Sun-Jae Kim²
Chonnam National Univ., Damyang Collage¹, Korea Atomic Energy Research Institute²

Abstract - Ultrafine NiO/YSZ (Ytria-Stabilized Zirconia) composite powders were prepared by using a glycine nitrate process (GNP) for anode material of solid oxide fuel cells. The specific surface areas of synthesized NiO/YSZ composite powders were examined with controlling pH of a precursor solution and the content of glycine. The binding of glycine with metal ions occurring in the precursor solution was analyzed by using FTIR. The characteristics of synthesized composite powders were examined with X-ray diffractometer, a BET method with N₂ absorption, scanning and transmission electron microscopies. Strongly acid precursor solution increased the specific surface area of the synthesized composite powders. This is suggested to be caused by the increased binding of metal ions and glycine under a strong acid solution of pH=0.5 that lets glycine consist of mainly the amine group of NH₃⁺. After sintering and reducing treatment of NiO/YSZ composite powders synthesized by GNP, the Ni/YSZ pellet showed ideal microstructure very fine Ni particles of 3~5 μ m were distributed uniformly and fine pores around Ni metal particles were formed, thus, leading to an increase of the triple phase boundary among gas, Ni and YSZ.

1. 서 론

현재 고체 산화물 연료전지의 양극을 제조하는데 사용되는 일반적인 방법은 NiO와 YSZ를 기계적으로 혼합하여 얻은 분말을 지르코니아 전해질 위에 스크린 프린팅 또는 습식분말분사와 같은 슬러리 방법으로 도포, 소결한 후 다시 환원시켜 Ni/YSZ 써밋트 분말을 얻는 것이다. 그러나, 기계적인 혼합방법으로 얻은 써밋트 분말은, NiO와 YSZ의 밀도차이로 인해서, 연료전지의 양극으로 도포하기 위한 전단계인 슬러리를 제조하는 과정에서 NiO와 YSZ의 분리가 쉽게 일어나게 된다. 이러한 분리현상은 소결 후에 양극재료의 미세구조 불균일을 발생시키게 된다. 따라서 니켈의 분산성을 향상시키기 위해 NiO의 공급원을 변화시키거나, 지르코니아의 입도분포를 바꾸는 연구, 또는 안정적인 NiO/YSZ 복합체 분말을 제조하기 위해 여러단계의 하소공정을 거치는 연구들이 있었다. 그러나, 이처럼 중간 단계를 거치는 것은 분말의 입자크기를 원하는 대로 조절하기 어려울 뿐만 아니라 분말의 제조단가가 높아지기 때문에 실용화에 단점으로 작용할 수 있다. 한편, GNP공정은 전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 중간상의 형성 없이 직접 최종상으로 빠르게 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 장점이 있

기에, Ni/YSZ의 써밋트 분말을 이 공정으로 제조하면 기계적 혼합보다는 보다 균일한 Ni의 분포를 갖을 것으로 예상된다. 따라서 본 논문의 목적은 GNP를 사용하여 Ni이 균일하게 분포하고 동시에 매우 미세한 분말 특성의 Ni/YSZ 써밋트 분말을 제조하는 것이다. GNP 공정에 의한 분말제조시 glycine과 금속 질산염의 부피분율을 변화시켰으며, Ni의 균일 분포도 평가는 기계적 혼합으로 제조된 Ni/YSZ 써밋트 분말에서의 Ni의 분포와의 비교를 통하여 이루어졌다.

2. 실험방법

Ni/YSZ 써밋트 재료를 구성하는 금속원소들의 공급원으로서 Zr, Y, 그리고 Ni질산염을 GNP 공정의 산화제 고체산화물로 사용하였고, 연료로는 glycine을 사용하였다. Ni/YSZ 써밋트에서 니켈의 함량을 여러가지로 변화시켰으며, YSZ은 Y₂O₃가 8mol%로 고용된 지르코니아가 되도록 하였다. NiO/YSZ 분말이 얻어지도록 증류수에 금속질산염과 glycine를 차례로 녹인 후 계속 교반하면서 증류수가 완전히 날아갈 때까지 가열하여 자연발화하도록 하였다. Glycine과 금속질산염의 첨가량은 S.R. Jain 등이 제안한 방법에 따라 전체 반응물들, 즉 glycine과 금속질산염의 산화될 수

있는 원자가와 환원될 수 있는 원자를 계산하여 조절하였다. 반응이 끝난 후에 생성물에 흡착 남아 있을 수 있는 탄소 잔류물을 제거하기 위해 650°C에서 30분간 하소하였다.

GNP를 이용하여 얻은 분말의 특성은 CuK α 를 이용한 XRD, SEM과 TEM을 이용하여 분석되었으며, 분말의 비표면적은 N₂ 흡착을 이용한 BET 방법으로 측정하였다. 또한, 자연 발화되기전에 glycine과 금속질산염이 전구체 용액내에서 어떻게 결합하는 가를 알아보기 위해 그 결합상태를 FTIR로 분석하였다. NiO/YSZ의 복합분말을 냉간 정수압 방법으로 성형하고 1500°C에서 2시간 동안 소결한 후 수소분위기에서 환원된 Ni/YSZ 시편에 대해 미세구조와 Ni의 분포를 SEM으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 GNP 공정으로 제조된 NiO/YSZ 복합분말에 대한 X-선 회절 결과이다. GNP공정으로 제조된 분말은 그림1에 나타난 바와 같이 YSZ와 NiO의 두상이 확실하게 형성된 복합체이다. 이 복합분말은 여기에서 보이지 않았지만 겔보기에는 부서부석한 망목형태의 덩어리를 이루고 있었으며, 그 결합력이 매우 약하여 약간의 힘에도 쉽게 바스러지는 것을 SEM으로 관찰하였다. 이 분말합성반응은 산

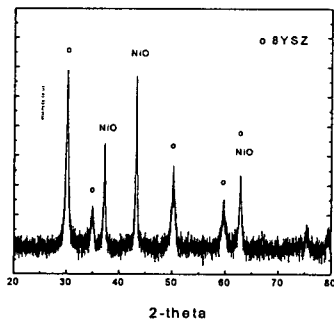


그림1 XRD pattern of NiO/YSZ powders made by GNP

화제인 금속질산염과 연료인 glycine에 의한 산화, 환원반응 중에 생기게 되는 발열에 의해 이루어지고, 반응 중에 기체 발생이 매우 크기 때문에 반응 후 얻어지는 분말은 결정성이 쉽게 가지면서 매우 미세하거나 약하게 결합된 응집체를 이루는 것으로 생각된다.

그림2는 Ni의 함량을 변화시켰을 때 GNP 공정으로 제조하고 하소한 후의 NiO/YSZ 복합분말의 비표면적값을 나타낸 것이다. NiO/YSZ 복합분말에서 Ni의 함량이 증가함에 따라 복합분말의 비표면적 값이 감소하고 있다. YSZ와 NiO 각각의 반응을 비교해 보면, NiO의 형성반응이 훨씬 활발하게 일어난

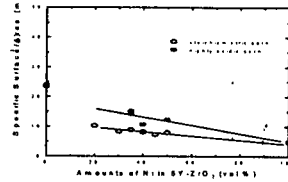


그림2 Specific surface areas of the calcined NiO/YSZ powders with various nickel content

다는 것을 반응불꽃과 열로서 관찰할 수 있었다. 따라서, Ni함량이 많아짐에 따라 비표면적 값이 감소하는 것은 Ni질산염의 연소되는 양의 증가에 의한 높은 반응열에 의해 NiO/YSZ 복합분말의 응집이 심해졌기 때문으로 생각된다.

한편, YSZ과 NiO 각각을 제조하였을 때에는 질산용액 첨가에 따른 비표면적 값의 변화가 없었으나, NiO/YSZ 복합분말을 제조할 때에는 질산용액을 인위적으로 첨가한, 즉 강산성 용액 조건에서 비표면적 값이 더 큰 더 미세한 복합분말이 형성되었다. 질산용액의 첨가에 따른 복합분말의 비표면적 증가현상을 알아보기 위해서 glycine과 NiO/YSZ 복합분말의 원료로 사용된 Zr, Y, Ni질산염들의 결합상태를 FTIR로 조사하였다. 그림3은 각각의 금속질산염과 glycine의 결합상태를 알아보기 위해 증류수 속에서 결합시키고 취급상의 편리를 위해 다시 증류수를 증발시킨 후 얻은 분말에 대해 FTIR 분석을 한 결과를 나타낸 것이다. Glycine은 크게 COOH와 NH₂의 2개

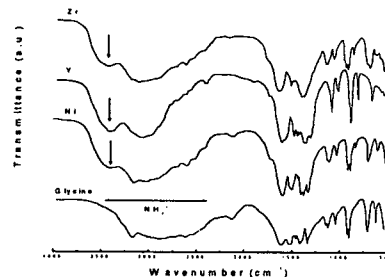


그림 3 The infrared absorption spectra for the glycine and the glycine/metal(Zr, Y, and Ni)-nitrate powders precipitating from a precursor solution.

group으로 이루어져 있다. Glycine에 대한 스펙트럼에서 COO⁻에 의한 강한 흡수는 1600~1590 cm⁻¹ 근처에서 발견되고 NH₃⁺에 의한 강한 흡수는 3500~2600cm⁻¹의 범위에서

발견된다고 알려져 있다. 따라서 그림3에 나타난 바와 같이 $3500\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 부분에서 새로운 피크 크게 형성되는 것은 glycine과 금속질산염이 결합되어, D.N. Sen 등이 보고한 바와 같이, N-금속결합으로 N-H stretching vibration이 상당히 변화되었기 때문이다. 결론적으로, 세개의 전이금속들은 glycine의 NH_2 와만 결합한다고 말할 수 있다. 그러므로 glycine과 세개의 전이금속과의 결합반응을 향상시키기 위해서는 glycine내의 공존하는 COO기보다는 NH_3^+ 기의 농도를 최대한 증가시키는 것이 요구되며, glycine내의 NH_3^+ 기의 농도는 glycine 용액을 $\text{pH} < 1$ 이하의 산성용액 조건으로 만들면 COO기는 거의 없고 순수 NH_3^+ 기만 존재한다고 알려져 있다. 이와같은 그림3의 결과로부터 그림2에서 전구체 용액에 질산용액을 첨가함에 따라 비표면적 값이 증가하는 것은 NH_3^+ 양의 증가에 의해 금속질산염과 glycine의 결합반응이 향상되어 질산을 첨가하기 전보다 훨씬 더 균일하게 연소반응이 일어났기 때문으로 결론지을 수 있다.

GNP공정에서 glycine의 첨가량을 변화시켜 가면서 생성되는 복합분말의 특성을 조사하였다. 그림4는 $\text{pH} = 0.5$ 로 조절된 전구체 용액에서 glycine과 금속질산염의 비를 fuel로 변화시켰을 때, 생성된 35v/o NiO의 NiO/YSZ 복합분말에 대한 XRD 결과와 이 복합분

부분 Ni금속이 형성되었다. 이 두조건에서 얻은 분말의 TEM 회절사진은 두 시편 모두 확실히 구별할 수 있는 원형의 회절원을 보였는데, 이것으로부터 분말들은 모두 입자크기가 미세한 nanocrystal의 복합분말이다. Fuel-rich 조건에서 얻은 분말에서 니켈금속의 존재는 XRD 이외에도 교반을 위해 사용했던 magnetic bar에 매우 미세한 재가 붙는 것으로도 확인할 수 있었다. 이처럼 fuel-rich 조건에서 Ni금속이 많이 나타나는 것은 과량의 glycine을 태우기 위해 요구되는 산소가 순간적으로 부족해짐에 따라 Ni 산화물에 결합된 산소를 glycine의 연소에 이용했기 때문으로 생각된다. Chick 등도 fuel-rich 상태의 니켈질산염 용액으로부터 부분적이지만 니켈금속이 형성되는 것을 보고한 바 있다. 한편, 연료의 첨가량이 2배보다 더 커졌을 때에는 연료를 태울 수 있는 금속질산염의 부족으로 기체 발생이 작고, 반응이 오히려 활발하게 진행되지 않아 연소되지 않은 잔류 탄화물이 다량 존재한 채로 반응이 끝나는 것을 관찰하였다. 따라서, 연료의 첨가량을 화학정량비보다는 많게 하면서 2배이하로 조절하면 써밋트의 전단계인 NiO/YSZ 복합분말을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 Ni/YSZ 써밋트를 직접 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

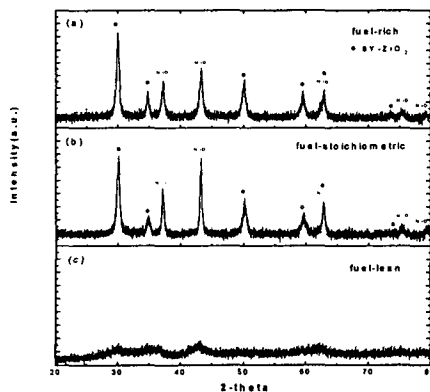


그림4 XRD patterns of the as-synthesized NiO/YSZ powders made by GNP at (a) the fuel-rich, (b) the fuel-stoichiometric, and (c) the fuel-lean solution, respectively.

말을 650°C 에서 30분간 하소시킨 후의 TEM 결과를 나타낸다. 연료의 첨가량이 화학정량 값보다 부족할 때에는 X-선 회절 peak은 없고 하소후의 TEM 회절원도 분명하지 않았으므로 YSZ나 NiO가 거의 형성되지 않는 비정질 상태라는 것을 알 수 있다. 그러나 연료의 첨가량이 화학정량 값과 같았을 때에는 YSZ와 NiO의 두 상이 확실하게 형성되었다. 연료의 첨가량이 화학정량비의 2배이었을 때에는 YSZ는 정확히 형성되었지만 NiO 대신에 대

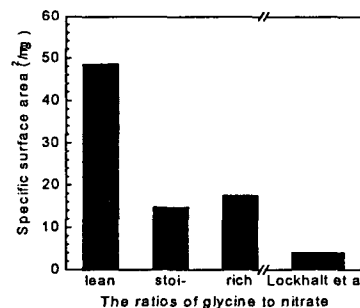


그림5 Specific surface areas of the NiO/YSZ powders made by GNP, after calcination at 650°C for 0.5hr, at the fuel-lean, fuel-stoichiometric, and fuel-rich solution, respectively.

그림5은 glycine과 금속질산염의 비를 변화시켰을 때 합성된 NiO/YSZ 복합분말을 650°C 에서 30분간 하소한 후 N_2 흡착을 이용한 multi-point BET 방법으로 측정된 비표면적 값을 나타낸 것이다. Fuel-stoichiometric 및 fuel-rich 조건에서 제조되고 하소된 NiO/YSZ 복합분말은 비표면적 $15\sim 18\text{m}^2/\text{g}$ 의 큰 값을 보여주고 있다. 상기 두 조건에서 제조된 분말의 비표면적 값은 Lockhalt 등이 polyacrylic acid를 사용하여 제조한 NiO/YSZ 복합분말보

다 약 4배이상 큰 값으로 매우 미세한 분말이다. 한편 fuel-lean 조건에서 제조된 복합분말은 $48\text{m}^2/\text{g}$ 의 높은 비표면적을 보이지만, 650°C 에서 30분 하소를 하더라도 비정질상을 보

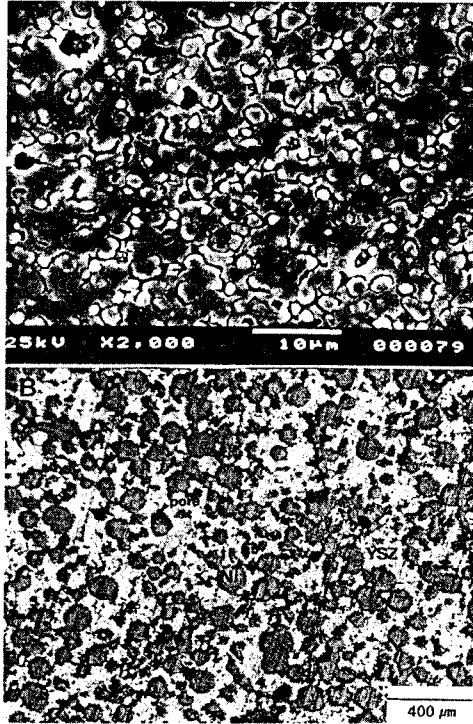


그림6 Microstructures of (a) the Ni/YSZ pellet made by GNP and (b) mechanically mixed Ni/YSZ pellet after sintering at 1500°C and 1400°C , respectively and then reducing treatment at 1000°C for 90min in (20% H_2 + Ar) atmosphere

이는 것을 확인하였다. 따라서 fuel-lean 조건은 NiO/YSZ 복합분말을 제조하는데 있어서 적당하지 않다.

GNP공정으로 제조된 복합분말로부터 얻은 Ni/YSZ 씨앗트 소결체내에서 Ni의 분포 및 크기를 조사하였다. 그림6은 화학정량으로 조절하여 합성한 분말을 하소한 후 1500°C 에서 2시간동안 소결하고 환원시킨 시편의 미세조직이다. 이때 시편의 환원처리는 동일하게 20v/o의 H_2 가 포함된 Ar 분위기의 1000°C 에서 90분동안 시행하였다.

GNP 공정으로 제조된 Ni/YSZ 씨앗트 소결체는 매우 미세한 Ni 금속입자($<5\mu\text{m}$)가 균일하게 분포되어 있는 미세조직을 나타내며, Ni 금속입자 주위는 소결시 생긴 기공 외에도 로 제조한 양극재료에서 Ni의 크기는 $8\sim 10\mu\text{m}$

인 것으로 보고되고 있기에, 이와 비교하더라도 본 연구에서 GNP공정으로 제조한 Ni/YSZ NiO의 환원으로 야기되는 기공으로 둘러싸인 것을 보여준다. Setoguchi 등이 기계적 혼합으로써 씨앗트의 Ni 금속입자는 매우 미세한 것임을 보여준다. 또한, GNP공정으로 제조된 복합분말의 소결체의 미세조직은 미세한 Ni 금속입자가 균일하게 분포되어있고 Ni 금속입자 주위가 개기공으로 둘러싸여 있기에, 기상/전해질/Ni의 삼상계면의 면적이 훨씬 커서 양극에서의 분극 저항도 훨씬 적을 것으로 예상된다.

4. 결론

전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 중간상의 형성없이 직접 최종상으로 빠르게 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 GNP공정으로 NiO/YSZ의 복합분말을 제조하였다. 금속질산염과 glycine의 부피비율을 화학정량비 및 2배의 화학정량비로 조절하고 전구체 용액에 질산을 첨가하여 pH=0.5의 강산성으로 조절한 후 자발착화 연소시켜서 $15\sim 18\text{m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 초미세 NiO/YSZ 복합분말을 얻었다. 전구체 용액에 질산염을 첨가하여 강산성으로 바꾼 후 연소합성시키면 보다 미세한 분말이 얻어졌다. 이것은 강산성 전구체 조건에서는 glycine이 금속질산염과 반응하는 NH_3^+ 기만을 갖기 때문에 금속질산염과 glycine과의 결합반응이 완벽하게 일어나고 이에 따라 연소합성 반응이 보다 활발히 일어났기 때문인 것으로 사료된다.

[참고문헌]

- [1] T. Setoguchi et al, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 2875-2880
- [2] L.A. Chick et al, Proc. 1st Int'l Symp. Solid Oxide Fuel Cells, ed. S.C. Singhal, NJ, (1989) 170-179
- [3] S.R. Jain et al, Combustion and Flame, 40 (1981) 71-79
- [4] T.P. Lockhalt et al, United States Patent, 5,261,944