Glycine nitrate process로 제조한 8ScSZ의 특성에 관한 연구
characterization of 8ScSZ fabricated by glycine nitrate process

김학운, 이인성, 이덕열
고려대학교

1. 서론

고체산화물 연료전지의 전해질은 높은 이온 전도도와 낮은 전자 전도도를 가져야 한다. 특히 저온형 고체산화물 연료전지의 경우 저온에서 높은 이온 전도도를 가져야 하는데 현재 이용되고 있는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)의 경우 저온에서 낮은 이온 전도도를 갖기 때문에 사용하기가 어려워진다. 이에 따라 대안으로 제시될 수 있는 전해질로는 GDC(Gadolinia doped Ceria), LSGM(lanthanum gallate based), ScSZ(Scandia Stabilzed Zirconia) 등이 있다. GDC는 높은 이온 전도도를 가지며 공기극 물질과의 상안정성도 뛰어나지만 낮은 산소분압하에서 Ce^{4+}가 Ce^{3+}로 환원되기 때문에 산화물반도체 특성을 갖게 되어 그 결과 전자 전도도가 높아지는 단점이 있다. LSGM의 경우에도 높은 이온 전도도를 가지면서 공기극 물질과의 적합성도 뛰어나지만 물성 분석에 있어 미진한 부분이 많다. 반면 ScSZ는 산화 및 환원 분위기하에서 안정성이 뛰어나고 지르코니아를 기본으로 하는 물질 중에서 8YSZ는 800℃에서 약 0.07 S/cm[1]를 나타내는 반면 8ScSZ는 같은 온도에서 약 0.13 S/cm[2]의 높은 이온 전도도를 나타낸다. 현재 ScSZ를 제조하는 방법으로는 고상반응법[4], 침전법[5] 및 졸-겔법[6] 등이 있다. 이와 같은 방법으로 ScSZ를 제조하였을 때에는 몇 가지 특징이 있는데 합성시 균질한 조성을 얻기가 힘들고 소결시 1700℃ 이상의 높은 온도와 12시간 이상의 긴 유지시간을 필요로 한다는 것이다[4-6]. 또한 8ScSZ는 제조방법뿐만 아니라 소결온도에 따라 cubic, tetragonal, rhombohedral 등의 다양한 상이 나타나기 때문에 열팽창계수 등의 기계적 특성을 명확하게 정의할 수 없다는 특징도 나타난다[3]. 따라서 본 연구에서는 초기 반응시에 입자크기를 수 nm 크기로 제어하여 소결온도를 낮출 수 있는 GNP(Glycine Nitrate Process)법[7]을 이용하여 ScSZ 중에서도 가장 이온 전도도가 좋다고 알려진 8ScSZ를 제조하였으며 결정구조, 소결성, 미세구조, 이온 전도도 등의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

GNP는 전구체 용액의 분자상태의 혼합물로부터 빠르게 중간상의 형성없이 최종상으로 변화시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 방법이다. 즉, 금속질산염과 연료인 글리신을 녹인 용액을 열로 가열하여 증발시키면 자발 착화되며 이 때 생기는 발열반응의 열을 이용하여 고순도의 미세한 세라믹 분말을 합성하는 방법이다. 그 실험 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 하소 후에는 입자들의 응집현상을 해소하기 위해 습식밀링을 함으로써 최종적인 8ScSZ 분말을 얻었다. 밀링은 직경 2mm의 지르코니아 볼을 사용하여 볼과 분말의 무게비는 13:1로 하였으며 용매로서 분말의 3배에 해당하는 무게의 에탄올을 함께 넣고 24시간동안 실시하였다. 제조된 8ScSZ 분말의 결정구조 및 입자크기는 XRD(Rigaku DMAX-ⅡA)분석을 통해 확인하였으며, FE-SEM(Hitachi 6300)을 통하여 미세구조를 관찰하였다. 이온 전도도는

impedance analyzer(HP 4192A)를 사용하여 2단자법으로 측정한 임피던스 스펙트럼으로부터 구하였다. 이온 전도도 측정을 위한 시편은 직경 20mm의 원통형 몰드에서 1ton/cm^{2}의 응력을 일축방향으로 가압하여 제조하였다. 이 때 제조된 시편은 1200℃부터 1600℃까지의 온도에서 6시간동안 소결과정을 거쳤고 소결후의 상대밀도는 Archimedes법으로 측정하였다. 임피던스 측정시 전극은 시편의 양면에 Pt paste(Tanaka Kinazoku International, TR-7905)를 페인팅한 후 900℃에서 3시간동안 열처리하여 형성시켰다. 임피던스는 전체회로에 대하여 short circuit 및 open circuit 보정을 순차적으로 실행한 다음 측정하였다. 측정에 사용된 신호전압(signal voltage)은 비가역 반응에 따른 오차를 줄이기 위해 50mV의 작은 값으로 하였으며 주파수는 5Hz~13MHz의 범위에서 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. XRD

지금까지 연구된 8ScSZ의 상은 다양한 것으로 보고되고 있다. 즉, Ruh 등[4]은 뒤틀린 fluorite tetragonal 구조를, Badwal 등[5]은 t′-phase(tetragonal symmetry)를 보고했으며, Mizutani 등[6]은 sol-gel법을 통해 단일상의 cubic구조를 얻었다. 그 외에도 β-rhombohedral 구조, cubic과 rhombohedral 및 monoclinic의 혼합 구조 등이 있다. 본 연구에서 GNP법으로 제조한 8ScSZ는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 자발착화후에 단일상의 cubic 구조가 형성되어 1200℃까지 유지됨을 확인할 수 있다. 그러나 1300℃에서부터는 tetragonal 구조의 상이 혼재하는 것으로 나타났다. 이와 같이 다른 상이 혼재할 때 ScSZ의 특성에 어떠한 영향을 미치는지는 보고되지 않았으며 앞으로 좀 더 깊이있는 연구가 필요할 것으로 생각된다. Fig. 2의 XRD pattern으로부터 8ScSZ의 입자크기는 Scherrer 식으로 계산하였을 때 하소후에 5-7nm의 크기임을 알 수 있었다.

3-2. 미세구조

SOFC의 전해질로 사용하기 위해서는 전해질은 95% 이상의 상대밀도를 가져야 한다. 기존의 고상반응법 및 침전법으로 제조된 ScSZ의 경우에는 충분한 상대밀도를 획득하기 위해서는 1700℃ 이상에서 소결을 해야 하는 것으로 보고되고 있다[4-5]. 그러나 본 실험에서 GNP법으로 제조한 8ScSZ은 1300℃에서 6시간동안 소결한 경우에도 소결이 일어났음을 Fig. 3의 SEM 사진을 통해 확인할 수 있다. 또한 입자 크기도 평균 2㎛ 정도로 미세함을 알 수 있다. 본 실험에서 GNP법으로 제조한 8ScSZ 전해질 시편의 상대밀도를 Fig. 4에 나타내었는데, 1300℃ 이상에서 95% 이상의 상대밀도를 나타냄을 알 수 있다. 이와 같이 GNP법으로 제조한 ScSZ 전해질이 기존의 제조방법에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 소결이 되는 이유는 합성 초기에 나노 크기의 입자를 갖기 때문이라고 생각할 수 있다.

3-3. 이온 전도도

Fig. 5는 95% 이상의 상대밀도를 나타내는 1300℃부터 1600℃까지의 온도에서 소결시킨 시편에 대한 이온 전도도 측정의 결과를 나타낸 것이다. SOFC에서 전해질로서 사용될 수

있는 충분한 이온 전도도는 1000℃에서는 0.33 S/cm, 800℃에서는 0.12 S/cm이다. 8ScSZ에 대한 이온 전도도를 800℃에서 측정하였을 때 1300℃, 1400℃ 및 1500℃에서 소결한 시편의 경우에는 각각 0.08 S/cm, 0.09 S/cm 및 0.11 S/cm를 나타냈으나 1600℃에서 소결한 시편의 경우에는 0.16 S/cm의 전도도 값을 보였다. 따라서 본 실험에서 1600℃로 소결한 시편의 경우에는 충분히 전해질로서 사용이 가능하다고 보여진다. Table 1에 1600℃에서 소결한 시편의 이온 전도도 값을 현재 사용되고 있는 여러 가지 SOFC 전해질의 이온 전도도 값과 비교하여 나타내었다. 표에 의하면 침전법으로 제조한 후 1700℃에서 12시간 이상 소결한 8YSZ 전해질의 경우 800℃에서 0.07 S/cm를 나타내고 있으며[1], 같은 방법으로 제조한 후 1700℃에서 15시간동안 소결한 8ScSZ의 경우에는 0.13 S/cm의 이온 전도도 값을 나타낸다[2]. 그 결과, 본 실험에서 제조된 8ScSZ는 상대적으로 낮은 소결 온도에도 불구하고 가장 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다.

4. 결론

기존의 제조방법과는 달리 본 실험에서는 균일한 조성과 나노크기의 입자를 제조할 수 있는 GNP법을 적용하여 8ScSZ 전해질을 제조하였다. 그 결과, 1300℃ 이상에서 95% 이상의 높은 소결밀도를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, GNP법으로 제조한 시편을 1600℃에서 소결을 시켰을 때 0.16 S/cm로서 침전법으로 제조한 후 1700℃에서 소결시킨 8YSZ(0.07 S/cm) 및 8ScSZ(0.13 S/cm)보다 높은 이온 전도도를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda and N. Imanishai, Solid State Ionics, 121, 133(1999)

2. O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai and Y. Nakamura, Solid State Ionics, 79, 137(1995)

3. Y. W. Zhang, G. Xu, Z. G. Yan, Y. Yang, C. S. Liao and C. H. Yan, Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 2129(2003)

4. R. Ruh and H. J. Garrett, J. Am. Ceram. Soc., 60, 399(1977)

5. S.P.S. Badwal and J. Drennan, Solid State Ionics, 53-56, 769(1992)

6. Y. Mizutani, M. Tamura and M. Kawai, Solid State Ionics, 72, 271(1994)

7. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas and G. J. Exarhos, Mat. Lett., 10, 6(1990)

8. B.C.H. Steele, Solid State Ionics, 129, 95(2000)

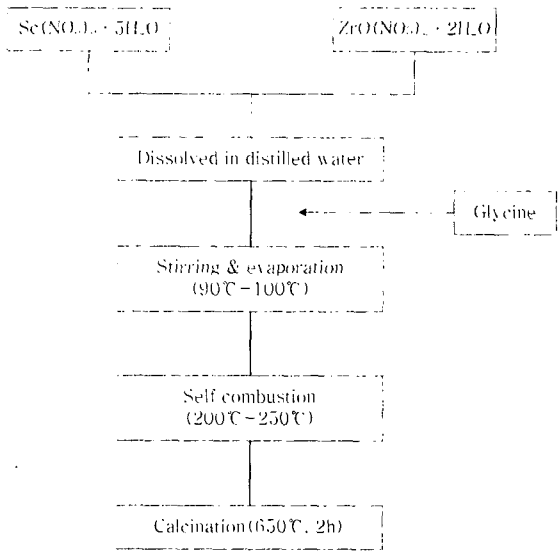

Fig. 1. The procedure for fabrication of 8ScSZ by glycine nitrate process.

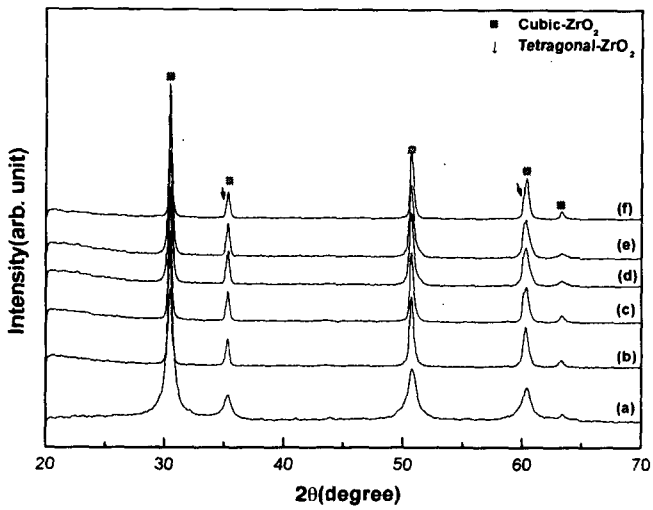

Fig. 2. XRD patterns of 8ScSZ (a) as-prepared and sintered at various temperatures: (b)1200℃, (c)1300℃, (d)1400℃, (e)1500℃, (f)1600℃.

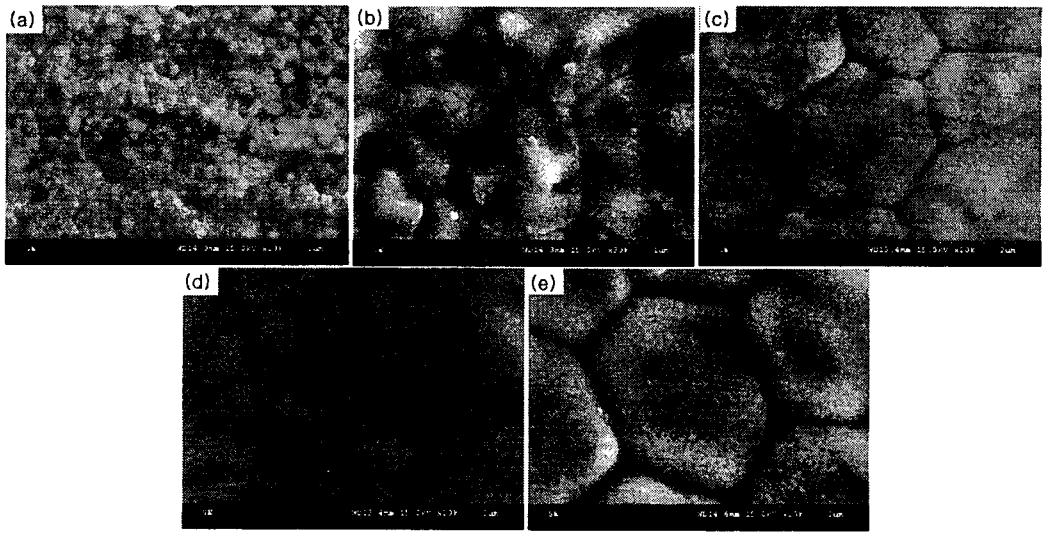

Fig. 3. SEM images of 8ScSZ sintered at various temperatures; (a)1200℃, (b)1300℃, (c) 1400℃, (d)1500℃, (e)1600℃.

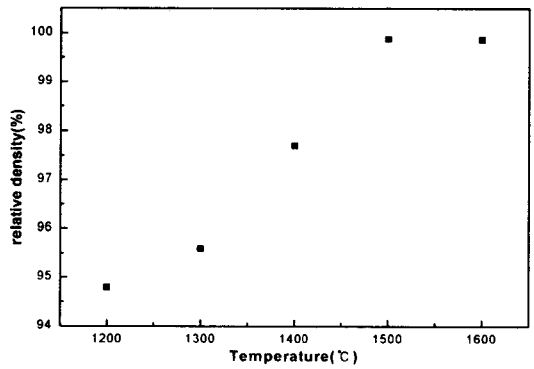

Fig. 4. Relative densities of 8ScSZ measured at various temperatures.

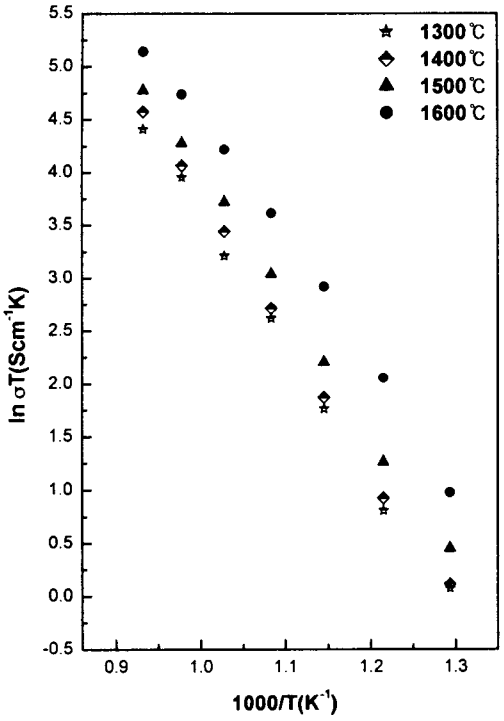

Fig. 5. The Arrhenius plots for ionic conductivity of 8ScSZ fabricated by GNP method and sintered at various temperatures.

Table 1. The comparison of ionic conductivities for various SOFC electrolyte materials.

Material / Temperature	GDC10 [8]	GDC20 [8]	8YSZ [1]	8ScSZ [2]	8ScSZ (this work)
500℃	0.0095	0.0053	0.0014	0.0027	0.0025
600℃	0.0253	0.0180	0.0070	0.0160	0.0172
700℃	0.0544	0.0470	0.0400	0.0500	0.0633
800℃	-	-	0.0700	0.13	0.1590