

SOFC 전해질 제조를 위한 나노결정 세리아 분말의 합성

김 진수¹⁾, 권 병완²⁾, 박 준성³⁾

Synthesis of Nanocrystalline Ceria Powders for SOFC Electrolyte

Jinsoo Kim, Byeong Wan Kwon, Junsung Park

Key words : Ceria(세리아), Hydrothermal process(수열합성), Nanocrystalline (나노결정), SOFC (고체산화물연료전지), Electrolyte(전해질)

Abstract : Nanocrystalline ceria powders were prepared by hydrothermal treatment of cerium(IV) ammonium nitrate solution without a precipitating agent. A systematic investigation of the effect of hydrothermal temperature and reaction time on the physical properties of the product powders was carried out. When the hydrothermal temperature was increased, the product ceria powders exhibited larger crystallite size with higher yield. Increasing reaction time produced more crystalline ceria powders attributed to further hydrothermal reactions and structural rearrangement. The physical properties of ceria powders can be controlled by adjusting the hydrothermal conditions.

1. 서 론

세리아(CeO₂)는 높은 산소이온 전도도로 인하여 산소분리용 무공성 세라믹막, 산소 센서, 고체산화물연료전지 전해질 등의 다양한 분야에 응용될 수 있어 크게 관심을 받고 있다 [1-4]. 이와 같은 응용 분야에 사용되기 위해서는 입자의 크기가 작아질수록 유리한데, 입자 크기가 작아질수록 비표면적이 커지고, 소성 특성이 향상되기 때문이다. 따라서, 많은 연구자들이 단단한 응집이 없는 나노결정의 세리아 분말을 제조하기 위해 노력해 왔다.

Tani 등[5]은 cerium(III) nitrate 용액에 과량의 암모니아를 첨가하고 500-600°C의 온도와 100 MPa의 압력하에서 수열합성을 이용하여 세리아 분말을 제조할 때 광화제(mineralizer)의 영향에 대해 발표하였다. Zhou와 Rahaman[6]은 cerium(III) nitrate 용액에 과량의 암모니아를 첨가한 후 수열합성에 의해 제조된 세리아 입자의 소결 거동에 대해 조사하였다. Hirano와 Kato[7]는 cerium(III) nitrate, cerium(IV) sulfate, cerium(IV) ammonium sulfate 등의 다양한 전구체를 사용하여 120-200°C에서 5-40

시간 동안 수열합성하여 세리아 분말을 합성하였다. 위에 소개된 대부분의 나노결정 세리아 분말 합성법은 두 단계로 이루어진다. 우선 첫 번째 단계는 세륨을 암모니아 또는 요소(urea)를 이용하여 침전시킨 후 산을 이용하여 pH를 조절한다. 그 후 두 번째 단계에서는 pH가 조절된 침전물을 수열합성하여 나노결정의 세리아 분말을 얻는 것이다.

최근, Hirano 등[8]은 cerium(IV) ammonium nitrate 용액 또는 거기에 zirconium oxychloride를 첨가한 용액을 침전의 과정 없이 100°C에서 직접 수열합성하여 나노결정의 순수한 세리아 또는 세리아/지르코니아 복합 분말을 제조하였다. 그러나, 그들은 나노결정을 얻기 위하여 용질의 농도를 0.005 M 이하로 조절하였고, 수열합성의 조건에 따른 영향은 보고

- 1) 경희대학교 환경응용화학대학
E-mail : jkim21@khu.ac.kr
Tel : (031)201-2492 Fax : (031)202-1946
- 2) 경희대학교 환경응용화학대학
E-mail : wanutopia@hotmail.com
Tel : (031)201-3674 Fax : (031)202-1946
- 3) 경희대학교 환경응용화학대학
E-mail : caddy98@hotmail.com
Tel : (031)201-3674 Fax : (031)202-1946

하지 않았다. 본 논문에서는, cerium(IV) ammonium nitrate 용액을 이용하여 0.1 M 농도에서 나노결정 세리아 분말을 제조하고자 한다. 또한, 수열합성 온도 및 반응 시간에 따른 최종 생성 분말의 물리적 특성들과 하소에 따른 결정 성장 등에 대해 살펴보려고 한다.

2. 실험 방법

세리아 분말 합성에 사용된 시약은 cerium(IV) ammonium nitrate ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 98.5%, Aldrich)이다. 적당량의 세륨 염을 증류수에 용해시켜 0.1 M의 농도를 만든 후 30분 동안 교반시킨다. 잘 용해된 용액을 autoclave에 넣고 다양한 조건에서 수열합성 시켰다. 수열합성 온도의 영향을 살펴보기 위해서, 용해된 용액을 넣은 autoclave를 120, 160, 200, 240°C로 미리 예열되어 있는 오븐에 4시간 동안 넣고 반응시켰다. 또한, 반응 시간에 따른 영향을 살펴 보기 위하여 수열합성 온도를 200°C로 고정시킨 후 반응 시간을 4시간에서 24시간까지 변화시켜 반응시켰다. 수열처리 후 생성된 침전물은 원심분리기로 분리한 후, 증류수로 세척하고 80°C의 건조오븐에서 건조시켰다. 생성된 세리아 분말은 xHTy로 표기하였으며, 여기서 x는 수열합성 온도를 섭씨로 나타낸 값이며, y는 반응 시간을 시간의 단위로 나타낸 값을 의미한다.

합성된 세리아 분말과 다양한 온도에서 하소된 분말은 XRD(M18XHF-SRA, Mac Science)를 통해 입자의 결정상을 관찰하였고, 액체질소 온도에서 질소 흡탈착을 이용하는 표면분석기(ASAP2020, Micromeritics)를 이용해 입자의 비표면적을 살펴보았다. 또한 입자의 열적 특성은 TGA를 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.1 M의 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 용액을 120-240°C에서 4시간 동안 수열 처리하여 합성한 세리아 분말의 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 분말들은 전형적인 형석구조의 세리아 결정을 나타내는 (111), (200), (220) 및 (311)의 결정면을 명확하게 보여주고 있다. 특히 상대적으로 낮은 온도인 120°C에서 합성된 세리아 분말의 경우도 형석구조의 결정성을 갖고 있는 것을 알 수 있다. XRD 패턴으로부터 수열합성 온도가 증가할수록 피크가 좁아지며 결정크기가 증가함을 알 수 있다. 이것은 수열합성의 온도가 높아지는 경우 더 큰 세리아 결정으로 성장하기 때문이다.

일반적으로 고온 고압의 수열처리 조건은 수화된 $\text{CeO}_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 나 $[\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(4-x)+}$ 로부터 용해-침전 기구(solution-precipitation mechanism)에 의하여 CeO_2 로 결정화되거나 CeO_2 결정이 성장하는 것을 촉진시키는 것으로 알려져 있는데, 이것은 수열처리 조건에서 결화된 침전물이 용액에 용해된 후 초기에 생성

되었던 핵에 재침전 되는 것이 용이하기 때문이다 [9].

Fig. 2는 수열합성 온도에 따른 세리아 분말의 결정크기와 비표면적을 나타낸다. 120°C에서 합성된 분말은 가장 작은 결정 크기인 3.0 nm를 나타낸다. 수열합성 온도가 160, 200, 240°C로 증가함에 따라, 결정 크기도 성장하여 3.9, 5.4, 9.0 nm로 성장함을 알 수 있다. 일반적으로 낮은 온도에서의 수열합성은 상대적으로 결정화가 덜 된 분말을 생성하는데 일부는 무결정 분말도 함유하고 있는 것으로 사료된다. 반면, 높은 수열합성 온도에서 합성된 분말은 결정화도가 좋으며 상대적으로 훨씬 적은 무결정상을 포함했을 것이다. 세리아

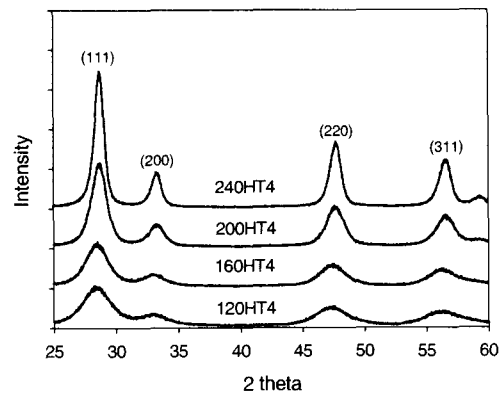


Fig. 1 Evolution of XRD patterns of the product ceria powders prepared by hydrothermal treatment at 120°C to 240°C for 4h

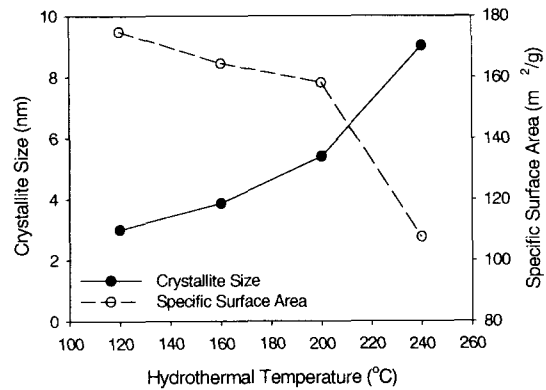


Fig. 2 Crystallite size and SSA of the product ceria powders as a function of hydrothermal temperature.

분말의 비표면적은 XRD의 Scherrer 식을 이용하여 계산된 결정 크기와 잘 맞는다. 즉, 120HT4 세리아 분말은 가장 작은 결정 크기인 3.0 nm를 갖고 가장 큰 비표면적인 175 m^2/g 을 나타내는 반면, 240HT4 분말은 가장 큰 결정 크기인 9.0 nm를 갖고 비표면적은 가장 작은 108 m^2/g 을 가진다.

Fig. 3은 다양한 수열합성 온도에서 합성된 세리아 분말을 450°C에서 3시간 열처리 한 후의 XRD 패턴을 나타낸다. 열처리 전의 XRD 패턴(Fig. 1)과 비교하여 보면, 200°C와 240°C에서 합성된 세리아 분말의 경우 주 피크의 반가폭(Full Width at Half Maximum)이 하소 후에도 유사한 것을 볼 수 있으며, 이것은 결정 크기가 유사함을 나타낸다. 반면, 120HT4와 160HT4 세리아 분말의 경우 450°C에서 하소한 후에 피크의 강도가 증가하였으며 반가폭이 감소한 것을 볼 수 있는데, 이것은 하소로 인하여 결정이 성장했음을 의미한다. 수열합성 후 남아 있는 무결정상은 하소 과정에서 결정상처럼 안정적이지 못하다. 따라서, 수열합성 후 높은 온도에서 열처리를 하게 되면 상대적으로 낮은 온도에서 수열합성으로 합성된 세리아 분말은 비정질 재료의 급격한 결정화로 인하여 결정이 급격하게 성장됨을 알 수 있다. 450°C에서 3시간 동안 하소된 후의 120HT4 및 160HT4 세리아 분말의 비표면적은 각각 155에서 108 m²/g, 164에서 145 m²/g로 감소한 반면, 200HT4 및 240HT4 세리아 분말은 거의 유사한 비표면적 값을 보였다.

Fig. 4는 80°C에서 건조된 120HT4, 160HT4, 200HT4, 240HT4 세리아 분말의 TGA 결과를 나타낸다. 120HT4 및 160HT4 분말의 경우, 무게 감소 구간이 크게 두 부분으로 이루어져 있음을 볼 수 있다. 50°C에서 250°C 사이의 첫 번째 구간은 물리적으로 흡착된 물의 제거를 나타낸다. 250°C에서 450°C의 두 번째 구간은 결정화와 화학적으로 흡착된 물의 제거를 나타낸다. 반면 200HT4 및 240HT4 분말의 경우 450°C까지 뚜렷한 구간의 경계 없이 점차적으로 무게 감소가 일어나고 있음을 볼 수 있다.

합성된 분말의 화학 조성은 예상 가능한 분해 반응에 대한 이론적 무게 감소를 TGA 결과와 비교함으로써 유추할 수 있다. 수열 처리 중에 세륨 이온은 물과 수화되어 가수분해 반응을 일으키고 결과적으로 수화 산화물 또는 산화 침전물을 생성한다 [10]. 수열 처리가 진행됨에 따라, 수화 산화물은 더욱 결정화가 진행된다. XRD 결과는 모든 분말에 형석구조의 결정성 CeO₂가 존재함을 나타낸다. 그러나, 추가적으로 비정질의 Ce(OH)₄/CeO₂nH₂O가 존재함을 배제할 수는 없다.

120HT4와 160HT4 분말의 무게 감소는 각각 17.0%와 13.5%이다. 무게 감소의 대부분은 부분적으로 수화된 형태인 CeO₂nH₂O의 분해 또는 CeO₂+CeO₂·2H₂O 혼합물의 분해에 기인한다. 반면, 200HT4 및 240HT4 분말의 무게 감소는 각각 7.0%와 3.5%를 나타낸다. 수열 합성 반응은 밀폐된 용기 안에서 진행되므로 수열합성 온도에 따라 autoclave 안에 걸리는 자생압력은 달라진다. 자생압력을 측정된 결과, 120°C에서는 6.8 atm이나, 온도가 160, 200, 240°C로 증가함에 따라 압력도 9.5, 16.3, 36.1 atm으로 각각 증가함을 알 수 있었다. 수열 합성 중 높은 압력은 결정화 반응을 촉진시켜, 합성 분말의 결정 크기를 증가시키는 것으로 사료된다.

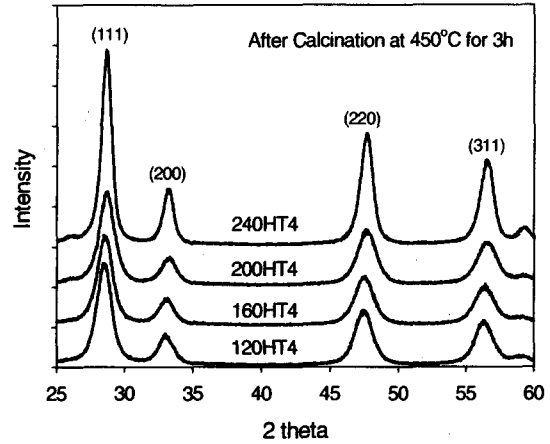


Fig. 3 Evolution of XRD patterns of the product ceria powders after calcination at 450°C for 3h.

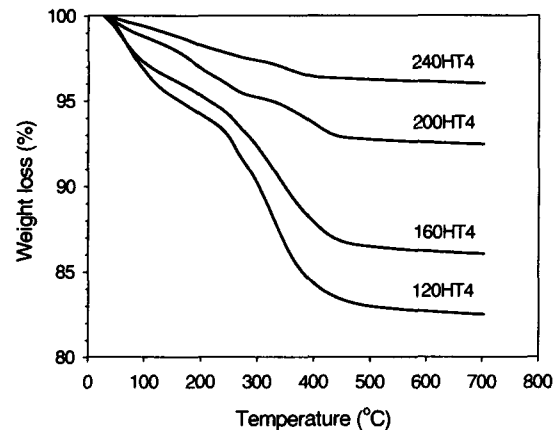


Fig. 4 TGA of the product ceria powders prepared by hydrothermal treatment at 120°C to 240°C for 4h.

4. 결론

입방형 구조를 갖는 나노결정의 세리아 분말이 침전제 없이 cerium(IV) ammonium nitrate 용액을 수열 처리하여 합성되었다. 합성 분말의 물리적 특성은 수열합성 온도와 반응 시간에 크게 영향을 받았다. 일반적으로, 수열합성 온도와 반응 시간을 증가시킬수록 더욱 결정화된 분말을 얻을 수 있었다. 120°C에서 4시간 동안 수열합성한 세리아 분말은 3.0 nm의 결정 크기를 갖으며 175 m²/g의 비표면적을 나타낸 반면 240°C에서 4시간 동안 수열합성한 세리아 분말은 9.0 nm의 결정 크기를 갖으며 비표면적은 108 m²/g

으로 감소하였다. 합성된 세리아 분말의 결정 크기 및 비표면적 등은 수열합성 조건을 이용하여 조절이 가능하였다.

Acknowledgement

이 논문은 2004년도 에너지관리공단 신재생에너지
학술진흥사업의 지원에 의한 것임

References

- [1] N. B. Kirk, J. V. Wood, *Br. Ceram. Trans.*, 93, 25 (1994)
- [2] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, and M. Graziani, *J. Catal.*, 164, 173 (1996)
- [3] D. L. Meixner, D. D. Brengel, B. T. Henderson, J. M. Abrardo, M. A. Wilson, D. M. Taylor, and R. A. Cutler, *J. Electrochem. Soc.*, 149, D132 (2002)
- [4] H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2077 (1988)
- [5] E. Tani, M. Yoshimura, and S. Somiya, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1, 461 (1982)
- [6] Y. C. Zhou, and M. N. Rahaman, *J. Mater. Res.*, 8, 1680 (1993)
- [7] M. Hirano, and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 777 (1996)
- [8] M. Hirano, T. Miwa, and M. Inagaki, *J. Solid State Chem.*, 158, 112 (2001)
- [9] X. Yang, and M. N. Rahaman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17, 525 (1997)
- [10] R. E. Mesmer, and C. F. Baes, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 180, 85 (1990)