

Synthesis of Nanocrystalline Ceria for IT-SOFC by Glycine Nitrate Combustion Process

Seung Hwan Jo, Jong Ho Kim, and Do Kyung Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon 305-701, Korea
(Received November 1, 2005; Accepted November 19, 2005)

연소합성을 이용한 저온형 고체산화물 연료전지용 나노구조 세리아계 전해질 제조

조승환 · 김종호 · 김도경[†]

한국과학기술원 신소재공학과

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 19일 승인)

ABSTRACT

Gadolinia-doped ceria nanopowder was prepared by glycine-nitrate combustion method with different glycine/nitrate mixing ratio. The characteristics of the synthesized powder were investigated by X-ray diffraction method, transmission electron microscopy, thermal gravity, differential thermal analysis and thermo-mechanical analysis. The smallest powder was obtained with glycine/nitrate ratio 1.00 and the lowest organic and water vapor contained powder was made with glycine/nitrate ratio 1.75. According to dilatometry, fast densification was occurred around 1000°C and shows full density over 1300°C. Finally near-fully dense ceria electrolyte was fabricated with conventional sintering technique. Glycine-nitrate process yields fine nanopowders which enable low temperature sintering and fabrication of fully dense and nanostructured oxide electrolyte.

Key words : SOFC, CeO₂, GNP, GDC, Nanocrystalline, Nanoparticle, Consolidation

1. 서 론

세리아계 소재는 기존 고체산화물 연료전지에 사용되는 지르코니아 전해질보다 상대적으로 높은 이온 전도성을 띠고 있어 중저온형 고체산화물 연료전지의 고체전해질의 대체재로 많은 연구가 이루어지고 있다. 세리아계 소재는 기존의 이트리아계 소재(YSZ)에 비해 높은 이온 전도 특성을 보이므로 작동온도를 낮출 수 있으며 이로 인한 스택의 장기수명 증가 효과 및 전체 시스템의 소재 선택의 유연성 증대 효과를 기대할 수 있으며 경제적인 면에서도 많은 이점을 가진다.¹⁻³⁾

세리아계 나노 분말 합성에 대한 연구는 최근 20년 동안 거대한 추진력으로 활발히 진행되어 왔다. 세라믹 나노 분말은 높은 표면적과 우수한 소결 특성 등 여러 가지 우수한 분말 특성을 갖는 것으로 알려져 있으며 입자 크기가 나노 범위로 감소할 경우 마이크로 입자와는 매우 상이한 광학, 전자, 촉매, 자기 특성을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 기존의 상용분말이나 고상 반응법을 이용하여 합성한 세리아계 분말은 1650°C 이하에서는 높

은 밀도를 갖는 소결체를 얻기 어려우며 1300°C 이상에서 세륨이 환원되는(Ce⁴⁺ → Ce³⁺) 문제점이 있다.^{4,6)} 따라서 비표면적 값이 높은 나노 분말을 합성하여 낮은 소결 온도에서 높은 밀도를 갖는 소결체를 얻는 것이 세리아계 전해질 제조 공정에서 매우 중요하다. 그동안 연구된 세리아 나노분말 합성 방법으로는 공침법, 솔젤공정, 수열합성 등의 몇몇 수계 합성 방법이 있으며 이에 대한 여러 결과가 보고되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 이러한 방법들을 사용할 경우 10 nm 이하의 매우 작은 나노분말을 얻을 수 있으며 자유로운 도핑이 가능하다. 그러나 수계 공정을 통해 합성된 나노분말의 경우는 비정질 상을 포함하고 있고, 나노입자 표면에 다량의 휘발성 유기물을 함유하고 있어 소결 특성이 저하되는 문제점이 발생한다.

본 연구에서는 이러한 단점을 극복하기 위해서 글리신을 연료로 하는 연소합성 공정(Glycine-Nitrate Process)을 도입함으로써 결정성과 소결특성이 우수한 세리아 나노분말을 제조하였다. 일반적으로 글리신을 이용한 연소합성 공정은 반응성이 우수하고 비표면적이 높은 나노분말 제조에 응용되고 있으며, 공정이 간편하고 신속하여 산업화 수준으로의 규모확대에도 이점을 갖고 있다.¹⁰⁾ 세리아 및 도핑원소의 금속염과 글리신을 혼합하고 겔화 공정을 거친 후 연소하여 나노사이즈의 균일하고 결정성이 우수한 세리아 나노분말을 합성하였다. 글리신 연소합성 공정

[†]Corresponding author : Do Kyung Kim
E-mail : dkkim@kaist.ac.kr
Tel : +82-42-869-4118 Fax : +82-42-869-3310

에서 금속염과 글리신의 비율을 조절함으로써 입자 크기 조절이 가능하도록 하였으며 합성된 나노분말의 결정성을 X선 회절, 전자현미경 분석 및 열특성 분석으로 검증하고 온도에 따른 수축률 특성을 바탕으로 상압소결을 시행하여 고밀도의 전해질을 제조하였다.

2. 실험 방법

2.1. 나노분말 합성 및 측정

글리신 연소합성 공정을 이용하여 Gd가 도핑된 세리아 나노 분말을 합성하였다. Gd 도핑 농도는 이온전도 특성이 가장 우수한 것으로 알려진 20 mol%로 하였다.¹⁾ 출발 원료로 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich 99.99%), $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99.9%), 글리신(Aldrich, 99%)을 일정 몰비에 맞추어 정량하고 증류수 녹여 1 M 수용액을 제조하였다. 금속염과 글리신의 몰비를 각각 1, 1.75, 2.5, 3으로 변화시켜 네 종류로 준비하였으며, 이를 통해 입자의 크기가 다른 세리아 분말을 얻고자 하였다. 이 수용액은 가열판위에서 일정한 온도로 가열하여 증류수를 모두 증발시키면 수용액은 응축하여 겔로 변화되고, 겔이 완전히 건조된 상태에서 연소가 일어나게 되며 열과 기체발생을 동반하는 연소합성반응을 이루어진다. 반응 결과로 연소라이트의 분말이 합성되었으며, 합성된 분말은 수집 후 지르코니아 불과 2-프로판올을 이용해 불밀링처리를 하였다. 최종적으로 55°C 오븐에서 24시간 건조 후 특성을 분석하였다. 전체적인 실험 과정의 전반이 Fig. 1 흐름도에 요약하였다. 입자의 결정성 및 크기를 측정하기 위해서 Cu-K α 선을 이용한 X선 회절 기법(XRD, Rigaku)을 이용하였다. 합성된 입자의 크기를 확인하기 위해서 Scherrer 공식($D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$)을 사용하였다. 또한 합성된 입자의 결정화도, 크기 및 형상을 관찰하기 위해서 고분해능 투과전자현미경(Tecnai F20)으로 입자를 관찰하였다. 투과전자현미경 시

료는 합성된 분말을 에탄올에 분산시켜 구리 그리드로 채취하는 방법으로 준비되었다. 저배율 관찰을 이용하여 입자의 형상 및 크기를 확인하였으며 고해상도에서는 입자의 결정성을 평가하였다. 제조된 입자는 EDS 분석을 이용해 Gd의 도핑 정도에 대해서 확인하였다.

2.2. 열특성 분석 및 소결

위와 같은 방법으로 합성된 세리아 나노분말을 소결하기 위해서 열분석을 선행하였다. 수계 공정으로 제조되어 나노분말의 표면에 흡착된 물이나 유기물이 탈지되는 현상을 분석하기 위해서 TG/DTA분석(SETARAM)을 시행하였다. 승온속도는 5°C/min로 하여 1000°C까지 질소 기체 분위기에서 시행하였다. 소결 거동을 확인하기 위해서 동일 장비의 TMA를 이용하여 온도에 따른 수축률을 측정하였다. 승온속도는 2°C/min로 하여 1300°C까지 기록하였고 초기의 그린밀도와 최종 밀도를 고려하여 선형수축률 결과를 밀도의 결과로 변환하여 특성을 분석하였다. 열특성 분석 결과를 바탕으로 나노분말의 소결을 시행하였다. 소결을 위한 성형체를 제조하기 위해서 직경 12 mm 두께 1 mm 시편을 일축으로 가압성형을 하고 CIP(Cold Isostatic Press)를 이용하여 200 MPa로 가압하였다. 소결온도는 1000, 1200°C 두 가지의 온도로 시행되었으며, 각각의 온도에서 상압으로 2시간 동안 유지하여 소결하였다. 소결된 시편은 아르키메데스 기법을 이용하여 밀도를 측정하였고, 표면을 1 μm 다이아몬드 분산액을 이용해 연마하고 열에칭하였으며 주사전자 현미경을 이용해 미세구조를 관찰하였다. 위의 실험 조건 및 특성 분석에 대한 내용은 Table 1에 요약 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노분말 합성

글리신 연소합성 공정을 통하여 Gd가 도핑된 세리아 분말을 성공적으로 합성하였다. 공정 이후 수집된 나노분말은 노란빛을 띄는 백색 분말로 이는 통상의 결정성이 우수한 세리아 분말색과 동일한 것이다. 일반적으로 비정질상을 포함하는 경우에는 황색을 띄게 되는데 반해, 제조된 분말은 백색을 띄고 있는 것으로 결정성이 우수한

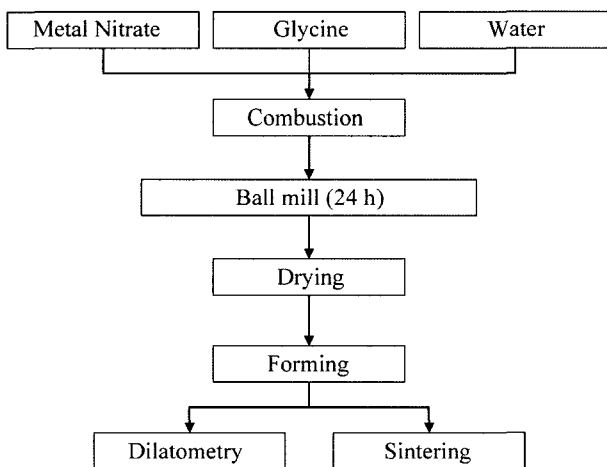


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

Table 1. Summary of Experimental Condition and Preliminary Results

	Glycine/Metal salt ratio	Average particle size (nm)	Doping concentration
(a)	1.00	9.1	$Ce_{0.79}Gd_{0.21}O_{1.8}$
(b)	1.75	12.5	$Ce_{0.77}Gd_{0.23}O_{1.8}$
(c)	2.50	18.6	$Ce_{0.76}Gd_{0.24}O_{1.8}$
(d)	3.00	17.8	$Ce_{0.79}Gd_{0.21}O_{1.8}$

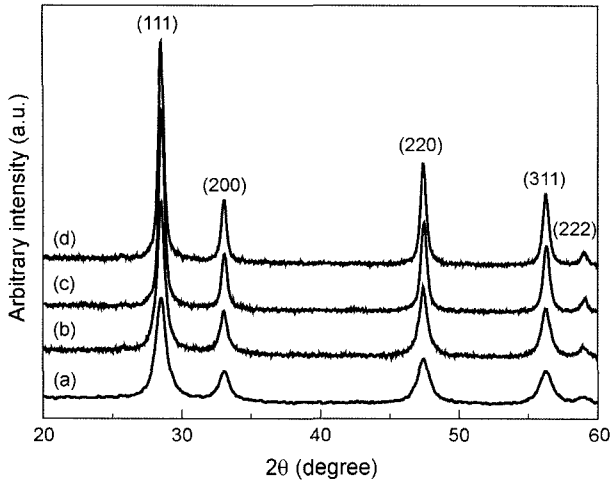


Fig. 2. XRD pattern of synthesized Gd-doped ceria nanoparticle by GNP process with glycine/nitrate ratio; (a) 1.00, (b) 1.75, (c) 2.50, and (d) 3.00.

것을 예상할 수 있다. 각각의 분말은 글리신과 금속염의 비율이 조절된 것으로 이러한 비율 조절을 통해서 입자의 크기 조절 및 도핑의 양을 조절하는 수단으로써 시도된다. 본 연구에서는 크게 네 가지 조건을 실험하였으며 각각의 경우 모두 유사한 색을 띠는 나노 분말을 얻을 수 있었다. 각각의 분말에 대한 XRD 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 네 조건의 분말 모두 세리아의 형석구조 피크가 명확하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 일반적인 결정에 비해서 나타난 피크가 완만하게 검출되고 있는데, 이는 결정립의 크기가 나노 크기로 작아지면서 나타나는 현상이다. 이 현상을 이용하여 나노 결정립의 크기를 측정할 수 있었으며 결과는 Table 1의 세 번째 열에 열거하

였다. 글리신 연소합성 공정으로 제조된 분말은 20 nm 이하로 미세한 나노분말을 제조할 수 있었다.

세리아 나노 분말은 여러 제조 방법이 있는데 그 중에서 침전법으로 제조하는 경우에 일정량의 비정질 상을 포함하고 있는 경우가 많다. 이러한 비정질 상은 소결거동에 부피 변화를 초래하게 되고 최종 소결체에 균열을 발생하는 등의 문제를 일으킨다. 본 연구에서 제조된 세리아 나노분말의 결정성을 평가하기 위해서 투과전자 현미경을 이용하였다. Fig. 3에 각 분말의 전자현미경 사진을 나타내었다. 아래쪽에 있는 사진은 고분해능 사진이며 위쪽에 있는 것들은 명시야상이다. 고분해능 사진에서 볼 수 있듯이 결정성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한 저배율의 명시야상을 통해서 입자의 크기 및 형상을 관찰하였다. XRD 결과에서 분석한 입자크기 양상과 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, 입자의 형상은 임의적이거나 크게 응집되어 있지 않은 것을 확인하였다. 성형체를 만드는 과정에서 분말의 응집 정도가 중요한 영향을 끼치므로 본 연구에서 제조된 분말은 이런 면에서 장점을 가지고 있다고 할 수 있다. 또한 EDS 분석을 통해서 Gd의 도핑 정도를 확인한 결과가 Table 1의 마지막 열에 표시하였다. 글리신/금속염의 비율이 1과 3인 경우에는 목표치인 20%에 근접한 값을 보이는 반면 1.75와 2.5인 경우에는 Gd의 양이 과다한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경우에는 출발원료를 과다 양만큼 고려하여 배합함으로써 적정한 양이 도핑된 분말을 제조할 수 있다.

Fig. 4에는 글리신과 금속염의 다른 혼합비에 따라 제조된 세리아 나노분말의 결정 크기를 나타낸 그래프이다. 결정의 크기는 대략 12 nm에서 20 nm 사이의 크기를 갖고 있었으며, 글리신의 양이 증가하는 정도에 따라 선형

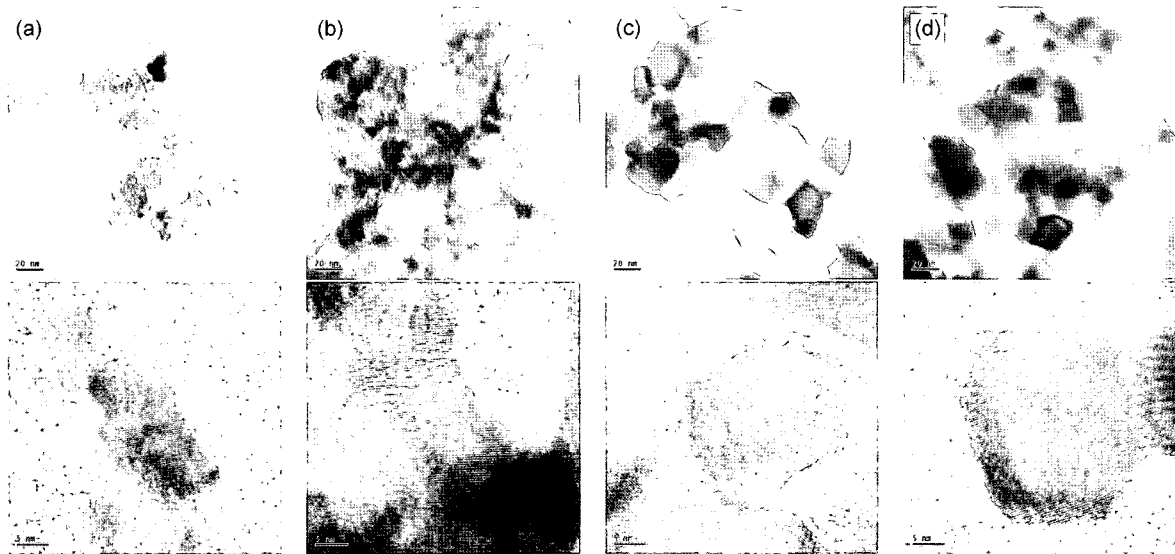


Fig. 3. TEM micrographs of synthesized Gd-doped ceria nanoparticle by GNP process with glycine/nitrate ratio; (a) 1.00, (b) 1.75, (c) 2.50, and (d) 3.00.

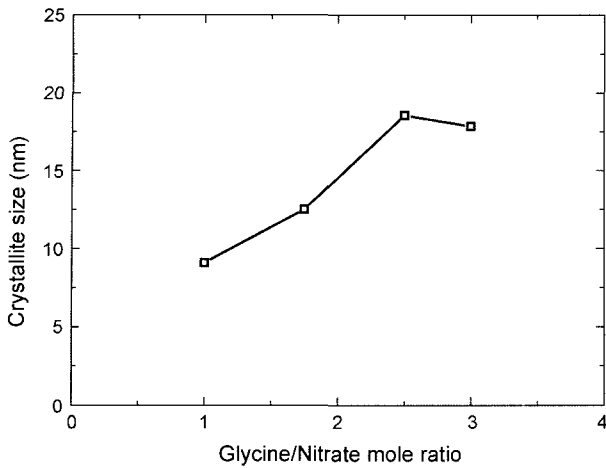


Fig. 4. Plot of crystallite size of Gd-doped ceria nanoparticles as a function of glycine/nitrate mole ratio.

적으로 결정의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 혼합비가 2.5 이상인 경우에는 크기의 변화가 거의 없음을 보여주고 있다. 혼합비는 1.0 이상에서만 실험을 시행하였는데, 그 이유는 혼합비가 1.0 미만의 값을 갖게 되는 경우에는 원활한 반응이 이루어지지 않았기 때문이다. 가장 작은 결정의 크기는 12.7 nm 정도로 혼합비율이 1.0인 경우로 나타났다. 전자현미경 및 XRD 분석 결과 혼

합비가 가장 작은 경우에 가장 미세한 나노분말을 합성할 수 있었으나 이 분말의 소결 특성을 가장 우수할 것으로 기대할 수 있는 것은 아니다. 이전의 연구 보고에 의하면 작은 결정인 경우에는 응집의 정도가 심한 경우가 발생하며, 또한 표면에 많은 불순물을 흡착하는 경우가 발생하게 되므로 적정 혼합비율을 갖는 실험군을 찾는 분석이 이루어져 할 필요가 있다.¹¹⁾

3.2. 소결거동

글리신 연소합성으로 제조된 세리아 나노분말의 소결 특성을 분석하기 이전에 TG/DTA 분석을 시행하였다. 수계 방법으로 제조된 분말이 통상적으로 나노분말의 표면에 유기물이나 수분을 포함하고 있어 소결 중 기체화되게 되고 소결 밀도를 감소시키거나 균열을 일으키는 원인이 된다. 연소합성으로 제조된 경우에는 이러한 특성이 많이 감소하나 세리아 나노분말 자체의 흡착성질 때문에 소량의 흡착물을 포함하고 있다. 각각의 나노분말에 TG 및 DTA 결과는 Fig. 5에 나타나 있다. 그래프에서 오른쪽 축은 TG의 결과를 오른쪽 축에는 DTA의 값을 도시하였다. 분석 결과 무게 감소는 대략 3%에서 6% 정도의 값을 띄고 있어 일반적 수계에서 제조된 분말에 비해서 작은 값을 나타내었다. 무게 감소율은 혼합비율이 1.75인 경우에 3%로 가장 작은 값을 나타내고 있었으며 혼합비

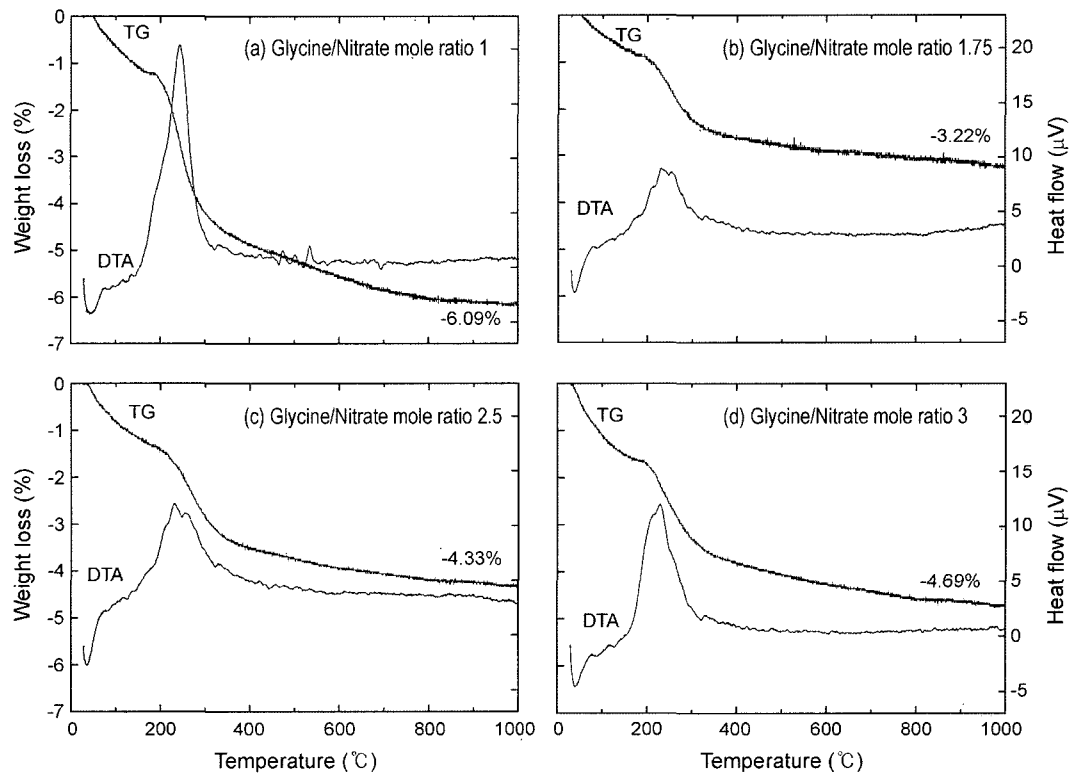


Fig. 5. TG/DTA analysis of synthesized Gd-doped ceria nanoparticle by GNP process with glycine/nitrate ratio; (a) 1.00, (b) 1.75, (c) 2.50, and (d) 3.00.

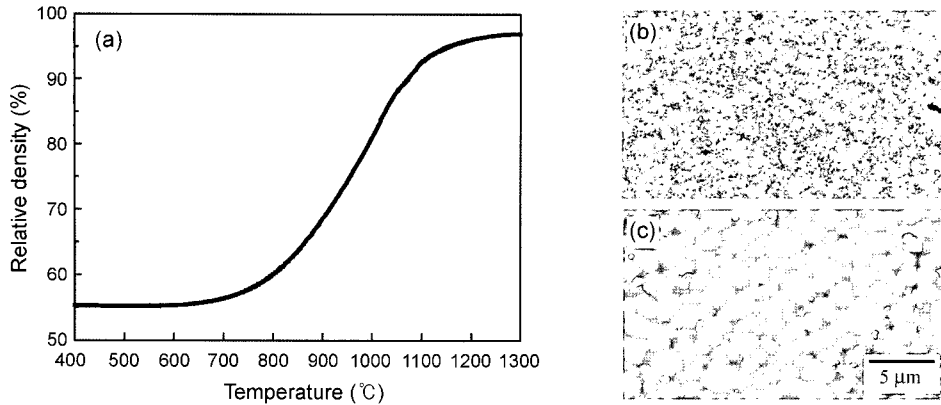


Fig. 6. (a) dilatometry of Gd-doped ceria and SEM micrographs of sintered Gd-doped ceria at (b) 1000°C and (c) 1200°C.

율이 1.0인 경우가 6%로 가장 높은 값을 나타내었다. 즉 1.75인 경우가 가장 작은 양의 표면 불순물을 포함하고 있으며 1.0인 경우가 가장 많은 표면 흡착물을 함유한 것으로 분석할 수 있다. 이 결과 혼합비율이 1.0인 경우가 1.75인 경우보다 입자의 크기는 작지만 많은 흡착물을 포함하고 있어 소결 거동에 있어 취약할 것으로 예상할 수 있다. DTA의 분석 결과에서 대략 100°C와 300°C 부근에서 발열피크가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 특히 300°C에서 강한 피크가 발생하게 되는데 이는 NO_x , CO , CO_2 와 수증기의 발생에 따른 피크인 것으로 확인되었다.¹¹⁾

위의 열 분석 결과를 바탕으로 혼합비가 1.75로 만들어진 나노분말을 소결하였다. 제조된 분말의 소결 온도를 결정하기 위해서 TMA를 이용하여 먼저 수축률을 측정하여 이를 밀도로 환산하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 초기 성형을 마친 후의 밀도는 대략 55%로 일반적인 세라믹의 성형체의 그린 밀도보다는 낮은 값을 띠고 있었으나 입자가 나노크기인 점을 감안한다면 양호한 정도의 성형이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 성형체를 1300°C까지 승온한 결과 900°C와 1100°C 사이에서 급격하게 시편의 수축이 발생했으며 1200°C 이후에는 최종 소결밀도에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 1000°C 및 1200°C에서 2시간 동안 유지하여 소결을 시행하였으며, 그 미세구조 사진은 Fig. 6(b)와 (c)이다. 1000°C에서 소결한 경우에는 입도가 대략 174 nm로 매우 작으나 밀도는 81%로 다소 낮은 값을 보였다. 1200°C에서 소결한 경우에는 소결 밀도가 98%로 매우 높은 값을 나타내고 있으며 입도는 1000°C에서 소결한 것보다는 훨씬 큰 1300 nm를 갖는다. 본 연구에서 합성된 나노분말의 경우에는 소결 조건 조절을 통해서 밀도를 일정값 유지한 상태에서 입도의 크기를 100 nm에서 1000 nm로 조절할 수 있는 가능성을 제공한다고 할 수 있다. 또한 본 연구에서 제조한 세리아 나노 분말은 고체전해질로 사용하기 위해서 기체의 투과가 전혀 발생하

지 않는 소결체를 제조하기에 적합한 분말로 평가할 수 있다.

4. 결 론

Gd가 20 mol% 도핑된 세리아 나노 분말을 글리신 연소합성 공정으로 합성하고 이를 X선 회절, 전자현미경, TG/DTA, TMA 및 소결 거동을 분석하였다. 연소합성 공정의 경우 글리신과 금속염의 혼합비율을 조절하여 12 nm에서 20 nm의 크기를 갖는 나노 분말을 제조할 수 있었으며 1.0의 혼합비율인 경우 가장 작은 나노 분말을 합성할 수 있었고, 1.75의 혼합비를 갖는 경우가 표면에 흡착된 불순물이 가장 적은 나노 분말을 얻을 수 있었다. 이러한 분말을 이용하여 TMA 분석을 한 결과 주로 1000°C 부근에서 급격하게 치밀화가 발생하고 1200°C 이상에서 최종 밀도에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. 1200°C에서 2시간 동안 상압소결한 결과 밀도 98% 이상의 치밀한 소결체를 제조할 수 있었으며 또한 1000°C에서 소결한 경우는 밀도는 다소 낮으나 100 nm 급의 결정립을 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부 지원 연료전지 핵심원천기술 개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. C. H. Steele, "Materials for Fuel-Cell Technologies," *Nature*, **414** 345-52 (2001).
2. B. C. H. Steele, "Appraisal of CeGdO Electrolytes for IT-SOFC Operation at 500°C," *Solid State Ionics*, **129** 95-110 (2000).
3. M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Phys-

- ical, Chemical, and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria,” *Solid State Ionics*, **129** 65-94 (2000).
4. M. Sammes and Z. Cai, “Ionic Conductivity of Ceria/Yttria Stabilized Zirconia Electrolyte Materials,” *Solid State Ionics*, **100** 39-44 (1997).
 5. W. Huang, P. Shuk, and M. Greenblatt, “Properties of Sol-Gel Prepared $Ce_{1-x}Sm_xO_{2x/2}$ Solid Electrolytes,” *Solid State Ionics*, **100** 23-7 (1997).
 6. M. Yoshimura and W. Suchanek, “In Situ Fabrication of Morphology-Controlled Advanced Ceramic Materials by Soft Solution Processing,” *Solid State Ionics*, **98** 197-208 (1997).
 7. G. B. Jung, T. J. Huang, M. H. Huang, and C. L. Chang, “Preparation of Samaria-Doped Ceria for Solid-Oxide Fuel Cell Electrolyte by a Modified Sol-Gel Method,” *J. Mater. Sci.*, **36** 5839-44 (2001).
 8. P.-L. Chen and I.-W. Chen, “Reactive Cerium Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [6] 1577-83 (1993).
 9. B. Djuricic and S. Pickering, “Nanostructured Cerium Oxide : Preparation and Properties of Weakly-Agglomerated Powders,” *J. Eur. Ceram Soc.*, **19** 1925-34 (1999).
 10. M. F. Bianchetti, R. E. Juarez, D. G. Lamas, N. E. Walsoe de Reza, L. Perez, and E. Cabanillas, “Synthesis of Nanocrystalline CeO_2 - Y_2O_3 Powders by a Nitrate-Glycine Gel-Combustion Process,” *J. Mater. Res.*, **17** [9] 2185-88 (2002).
 11. R. A. Rocha and E. N. S. Muccillo, “Physical and Chemical Properties of Nanosized Powders of Gadolinia-Doped Ceria Prepared by the Cation Complexation Technique,” *Mater. Res. Bull.*, **38** 1979-86 (2003).