

Preparation of NiO Coated YSZ Powder for Fabrication of an SOFC Anode

Kwang-Young Lim, In-Dong Han, Soo-Man Sim,[†] Jun-Young Park,* Hae-Won Lee,* and Joosun Kim*

School of Materials Science and Engineering, Hongik University, Chungnam 330-701, Korea

*Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received August 9, 2006; Accepted August 19, 2006)

SOFC 음극 제조를 위한 NiO가 코팅된 YSZ 분말의 합성

임광영 · 한인동 · 심수만[†] · 박준영* · 이해원* · 김주선*

홍익대학교 재료공학부

*한국과학기술연구원 나노재료연구센터

(2006년 8월 9일 접수; 2006년 8월 19일 승인)

ABSTRACT

NiO-coated YSZ powder was prepared using heterogeneous precipitation of Ni hydroxides on YSZ particle surface and high energy milling. The powders were characterized by TG/DTA, XRD, XPS, and SEM. Amorphous Ni precipitate completely decomposed into NiO at 500°C and the growth of NiO crystallites was constrained by the core particles. Nanocrystalline NiO-coated YSZ core-shell structure powder could be obtained after calcination at 800°C for 2 h. A core-shell powder compact, due to high sinterability, showed a near theoretical density at 1350°C. After reduction at 900°C, interpenetrating Ni-YSZ microstructure with very uniformly distributed fine Ni and YSZ grains and pores was observed. In contrast, the mechanically mixed oxide sample showed less uniform distribution of pores and larger discontinuous Ni particles as compared with the core-shell samples.

Key words : SOFC Anode, Precipitation, Milling, Coating, NiO-YSZ

1. 서 론

SOFC 음극에 널리 사용되고 있는 Ni-YSZ 복합체는 전지의 작동온도와 분위기에서 우수한 전기전도도와 전기화학적 활성도 뿐만 아니라 열화학적 및 구조적 안정성을 지녀야 하며 다른 구성요소와의 안정성도 요구된다.¹⁾ 이러한 조건을 만족하는 음극 물성은 Ni, YSZ 입자와 기공들로 구성되어 있는 복합체의 미세구조에 크게 의존한다. 높은 전기전도도를 얻으려면 Ni와 YSZ 입자의 연결성(contiguity)이 좋아야 하며, 연결성은 구성 입자의 부피, 크기 및 공간적인 분포에 영향을 받는다. 또한 전기화학 반응에 참여하는 기체가 투과할 수 있는 기공이 잘 형성되어야 하며, 반응이 일어나는 Ni, YSZ 입자와 기공의 삼상계면(three-phase boundary)도 충분히 확보되어야 한다.²⁾ 그러나 Ni-YSZ 음극은 전지의 장시간 작동 시에 일어나는 Ni의 조대화(coarsening) 때문에 TPB 면적이 감소하고 전기전도도도 감소하는 등 고온에서 장시간 동안 물성을 유지하기가 어려워 전지 성능이 저하되는 단점이 있다.³⁾

Ni-YSZ 음극은 대부분 NiO와 YSZ 분말을 혼합하여 NiO-YSZ 복합체를 만든 후 환원하는 방법으로 제조되고 있으며, 기공을 조절하기 위해 분말에 흑연이나 유기물을 첨가하기도 한다.^{4,5)} 또한 분무열분해법,⁶⁾ 액상응결법,⁷⁾ 연소합성법,⁸⁾ 수열합성법⁹⁾ 등의 방법으로 NiO-YSZ 복합분말을 합성하여 음극을 제조하는 연구가 진행되고 있다. 최근에는 YSZ 입자에 Ni 또는 NiO 나노입자를 코팅하거나 Ni 또는 NiO 입자에 YSZ 나노입자를 코팅한 코어-셀 구조의 복합분말로 음극을 제조하면 전지의 장기 성능이 개선된다는 보고가 있어 코어-셀 분말에 대한 관심이 점차 커지고 있다.

Wang 등¹⁰⁾은 Zr과 Y 용액을 사용하여 YSZ가 NiO 입자에 코팅된 분말을 합성하고 Ni-YSZ 음극을 제조한 결과, 전기전도도가 증가하였다고 보고하였다. Fukui 등¹¹⁾은 YSZ 줄과 Ni acetate 용액을 분무열분해하여 YSZ 나노입자들이 NiO 입자 표면에 형성되어 있는 분말을 얻었다고 하였다. 이들은 이 분말로 제조한 음극은 전기화학적 활성도가 증가하고 내부저항이 감소하였으며, 7200시간의 단전지 작동에도 출력이 크게 저하되지 않았다고 주장하였다. Kim 등¹²⁾은 Pechini법을 응용하여 NiO가 코팅된 YSZ 분말을 합성한 결과, 음극의 성능 저하가 억제되고 단전지의 출력과 장기 안정성이 향상되었다고 하였다.

[†]Corresponding author : Soo-Man Sim

E-mail : smsim@hongik.ac.kr

Tel : +82-41-860-2518 Fax : +82-41-862-2774

NiO가 YSZ 입자에 코팅되어 있는 코어-셸 분말은 두상이 기계적으로 혼합되어 있는 분말에 비하여 입도분포가 균일하고 분말 혼합도가 높기 때문에 성형체의 미세구조가 개선되고 소결성이 향상되는 장점이 있다.¹³⁾ 또한 치밀한 YSZ 골격구조에 미세한 Ni 입자들이 연결되어 있는 미세구조를 얻을 수 있어 적은 Ni 양으로도 높은 전기전도도와 강도를 지닌 음극을 제조할 수 있다. 특히, 코어-셸 분말은 단일 상으로 거동하기 때문에 슬러리 분산이 용이하여 tape casting, screen printing과 같은 공정에 활용될 수 있다.

코어-셸 분말의 합성에 비교적 많이 이용되는 불균일 침전은 코어 입자 표면에 shell 전구체가 침전되므로 코어 입자 크기가 제한을 받지 않으며, 연속침전이 가능하여 코팅 층의 두께도 조절할 수 있다. Li 등¹⁴⁾은 Ni 질산염 용액으로부터 수화물을 불균일 침전시켜 만든 분말을 환원하여 Ni 나노입자가 코팅된 Al₂O₃ 분말을 제조하였다. Xiang 등¹⁵⁾도 비슷한 방법으로 NiO 나노입자가 PZT 입자에 코팅된 분말을 합성하였으며, Xiang 등¹⁶⁾은 Ni 질산염 용액과 수열합성을 이용하여 NiO가 Fe₂O₃에 코팅된 분말을 얻었다. 한편, Lee 등¹⁷⁾은 Al₂O₃와 SiO₂ 나노분말로 된 슬러리를 고에너지 밀링하면서 기계화학적 코팅을 유도하여 비정질의 SiO₂가 균일하고 치밀하게 코팅된 Al₂O₃ 분말을 제조하였다. 이들은 이 분말로 mullite를 합성한 결과, 슬러리의 pH를 조절하여 Al₂O₃와 SiO₂ 입자를 이중응집(hetero-coagulation)시켜서 만든 복합분말 보다 소결성이 훨씬 우수하였다고 주장하였다.

본 연구에서는 YSZ 입자 표면에 Ni 수화물의 연속적인 불균일 침전을 유도하고 동시에 고에너지 분쇄를 통하여 Ni 수화물의 응집을 제거함으로써 NiO가 YSZ 입자에 코팅되어 있는 코어-셸 분말을 합성하고, 분말의 코팅 형성 여부, 열분해 및 상 형성 거동과 소결성을 조사하였다.

2. 실험 방법

NiO-YSZ 코어-셸 분말합성을 위한 출발원료로서 2M 농도의 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei, 97%) 용액과 YSZ(Tosoh, TZ-8Y) 분말을 사용하였다. 분말의 조성은 Ni 40 vol%(50 wt%)를 기준으로 하여 NiO가 52.4 vol%(56 wt%)가 되도록 하였다. 먼저 YSZ 분말을 ZrO₂ ball(φ2 mm)이 담긴 attritor jar에 넣고 미리 칭량해 둔 Ni 질산염 용액을 jar에 주입하고 저속으로 교반하여 YSZ 슬러리를 만들었다. 슬러리가 담긴 jar를 600 rpm의 속도로 회전시키고 암모니아 계 침전제 용액을 슬러리에 적하시키면서 침전과 분쇄를 동시에 실시하였다. 침전제가 모두 주입된 후 침전반응이 충분히 일어나도록 attritor 회전속도를 줄여서 슬러리를 추가로 교반하였다. 슬러리를 여과하고 탈이온수와 에탄올로 세척한 다음 80°C에서 12시간 건조하고, 800°C에서

2시간 동안 공기 중에서 하소하였다.

소결에 사용한 분말은 하소 분말에 결합제(4 wt%, PVP, Sigma)를 첨가하여 ZrO₂ ball(φ10 mm)로 12시간 동안 불밀하였다. 분말을 50 MPa의 압력으로 일축가압하여 직경 15 mm의 pellet 형태로 성형한 후, 600°C에서 2시간 가열하여 결합제를 제거하고 1200~1350°C의 온도에서 4시간 동안 소결하였다. 소결 시편의 환원은 900°C에서 3시간 동안 환원분위기(96% Ar, 4% H₂)에서 행하였다. 또한, NiO 분말(Sumitomo)과 YSZ 분말을 혼합하여 코어-셸 분말과 동일한 방법으로 시편을 제조하여 소결성을 평가하였다.

분말의 열분해 거동은 TG/DTA(TG-DTA 2000, MAC Science)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 공기 중에서 1200°C까지 가열하여 조사하였다. 하소과정에서의 상형성은 XRD(CuKα, M03XHF, MAC Science)로 조사하고, 하소온도에 따른 NiO 결정자 크기는 0.5°(2θ)/min의 scanning speed로 40~45° (2θ) 범위에서 얻은 NiO의 (200) 회절 peak의 반가폭을 측정하고 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다. 회절 peak 반가폭은 (200) NiO peak와 가장 가까운 Si의 (220) 회절 peak를 이용하여 보정하였다.

분말의 조성은 분말을 800°C에서 하소하여 XRF(Philips PW2404, Philips Analytical B.V.)로 측정하고, 분말 표면은 XPS(monochromatic Al Kα source, Sigma Probe, Thermo VG)로 분석하였다. 분말의 입도는 레이저회절 입도분석기(SALD-2001, Shimadzu)로 측정하였으며, 소결 및 환원 시편의 체적밀도와 개기공률은 Archimdes 법으로 측정하고, 상대밀도는 NiO(6.81 g/cm³)와 YSZ(5.9 g/cm³)의 이론밀도와 두 산화물의 부피 분율을 이용하여 계산한 52.4 vol% NiO-YSZ의 이론밀도(6.38 g/cm³)와 체적밀도로부터 구하였다. 분말의 형상과 소결 및 환원 시편의 미세구조는 SEM(FEI XL-30 FEG, FEI)으로 관찰하였으며, 소결시편은 0.25 μm diamond paste로 최종 연마하고 소결온도 보다 100°C 낮은 온도에서 1시간 동안 열에칭하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 코어-셸 분말과 같은 조건에서 합성한 Ni 침전물을 공기 중에서 열분석한 결과이다. Ni 침전물은 흡착수의 증발에 의해 ~250°C까지 완만한 중량감소를 보이다가 침전물의 분해에 기인하는 강한 흡열 peak(277.5°C)가 나타나는 250~300°C의 온도에서 급격한 중량감소를 나타내었다. 분해반응은 500°C에서 완료되어 침전물이 모두 NiO로 변함에 따라 중량변화가 더 이상 일어나지 않았다. Fig. 1(b)는 코어-셸 분말의 열분석 결과로서, 분말은 YSZ 산화물과 Ni 침전물로 구성되어 있으므로 열분해 거동은 Ni 침전물과 비슷하게 나타났다.

코어-셸 분말의 TG 곡선에서 YSZ는 중량변화가 없으며

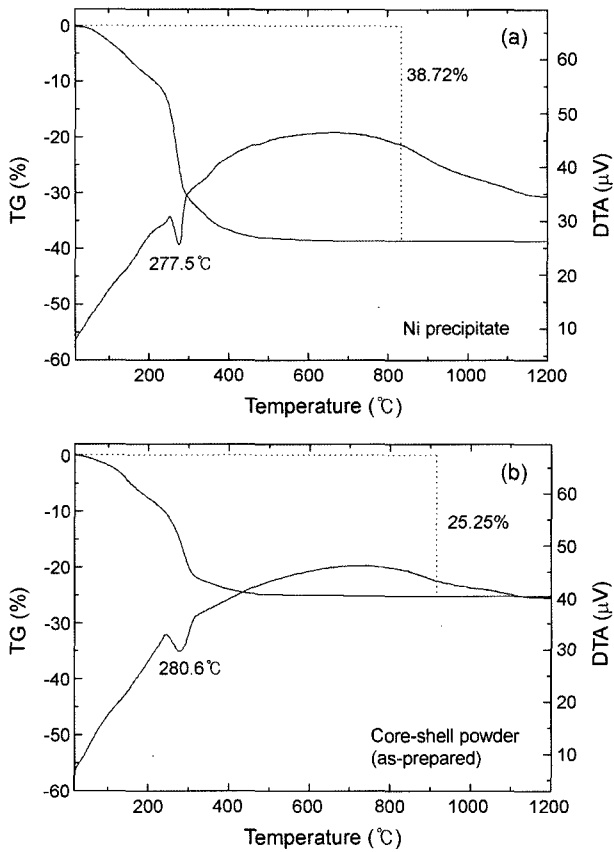


Fig. 1. TG/DTA curves of (a) Ni precipitate and (b) core-shell powder in air.

로 중량감소는 순전히 Ni 침전물의 분해에 의한 것이다. 순수한 Ni 침전물이 NiO로 분해될 때 중량감소가 38.72% 이므로 코어-셸 분말의 중량감소 25.25%는 분말 내에 있는 Ni 침전물의 38.72%가 감소한 중량에 해당한다. 이는 코어-셸 분말에 Ni 침전물이 65.2% 존재하고, 최종 산화물에는 NiO가 40%가 존재하는 것을 의미한다. 따라서 코어-셸 분말의 NiO 조성은 53.5 wt%가 되므로 합성과정에서 Ni²⁺ 이온이 적어도 95.5% 이상 침전되는 것으로 추정된다. 코어-셸 분말의 조성을 XRF로 분석한 결과에 의하면, 분말에는 NiO가 원래의 조성인 56 wt% 보다 약간 적은 54.9 wt% 존재하고 있으므로 합성과정에서 NiO가 98%, Ni는 97.8%가 얻어지는 것으로 보인다. 그러나 출발물질인 Ni 질산염의 순도(97%)를 고려하면 용액 내의 Ni²⁺ 이온이 모두 침전되었다고 볼 수 있다.

Fig. 2(a)는 하소한 Ni 침전물의 XRD pattern이며, NiO 회절 peak의 면지수를 함께 나타내었다. 비정질 상태의 Ni 침전물은 Fig. 1의 열분석 결과에서 보듯이 281°C 근처에서 분해하므로 300°C에서 NiO 결정으로 변화했다. 하소 온도가 높아짐에 따라서 NiO 회절 peak 강도가 증가하여 800°C의 분말에는 매우 잘 발달된 NiO 결정이 존재함을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 코어-셸 분말의 XRD pattern 으로서, 합성한 분말에는 YSZ에 해당하는 강한 회절 peak 만이 관찰되었고, 300°C에서 YSZ 회절 peak와 함께 약한 NiO 회절 peak가 나타나고 하소온도에 따라 점차 peak 강

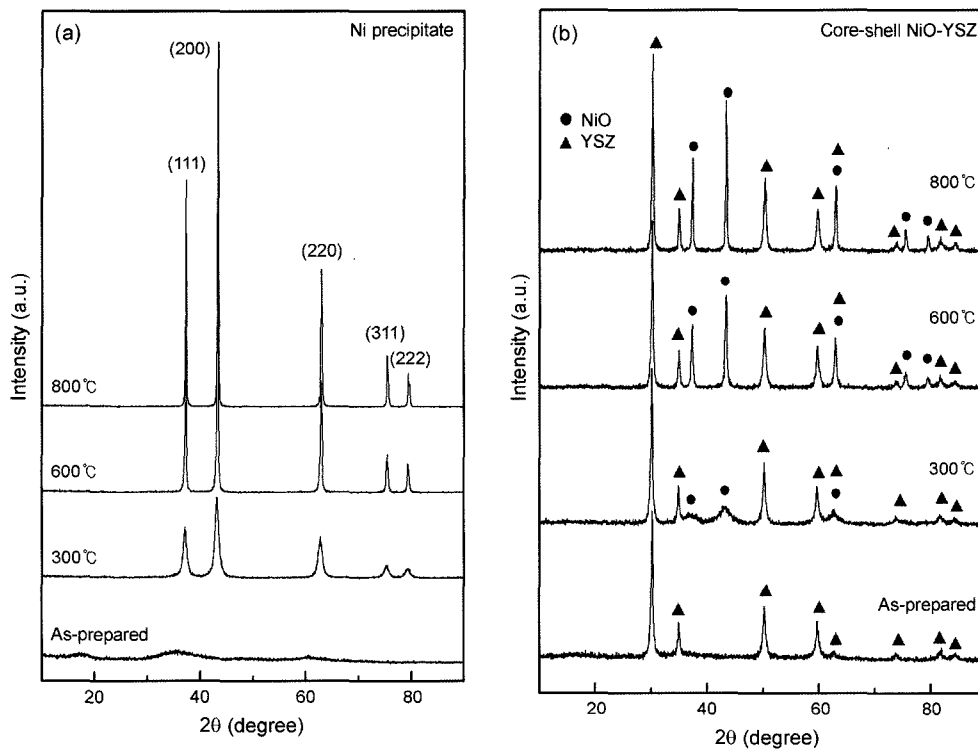


Fig. 2. XRD patterns of (a) Ni precipitate and (b) core-shell powder calcined at different temperatures.

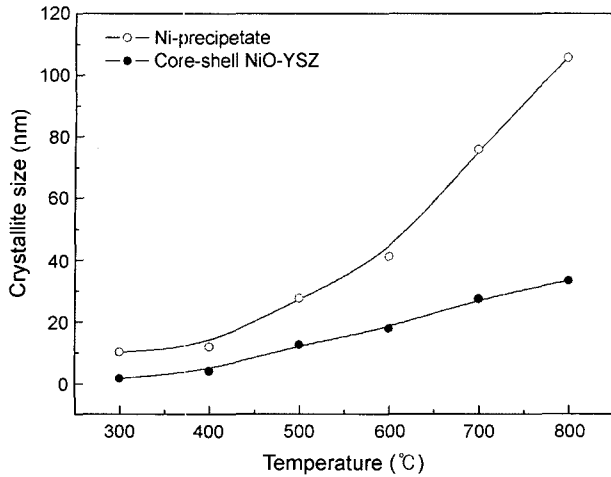


Fig. 3. Crystallite sizes of NiO in Ni precipitate and core-shell powder as a function of calcination temperature.

도가 증가하였다. 특히, 300°C에서 하소한 코어-셸 분말의 NiO 회절 peak의 강도가 순수한 Ni 침전물에 비하여 훨씬 약하게 나타난 것은 YSZ 입자 표면에 Ni 침전물이 코팅되어 있어 Ni 결정화가 느려지기 때문으로 볼 수 있다.

YSZ 입자에 NiO의 코팅 여부를 확인하기 위하여 하소 온도별로 NiO 결정자 크기를 측정하고 Fig. 3에 나타내었다. Ni 침전물만이 있는 경우, 300°C에서 NiO 결정자 (10.1 nm)는 주위로부터 결정성장에 영향을 주는 구속력이 없기 때문에 하소 온도에 따라 크게 성장하여 800°C에서 ~100 nm 이상으로 되었다. 반면에, 코어-셸 분말에서 NiO 결정은 코어 입자에 결합되어 있으므로 결정성장이 억제되어 300°C에서 1.6 nm 크기의 결정자가 형성되었고, 결정성장도 느리게 일어나서 800°C에서는 Ni 침전물에서보다 훨씬 작은 33.3 nm에 불과하였다. 이 결과로부터 코어-셸 분말에는 NiO 나노결정이 YSZ 입자 표면에 존재함을 간접적으로 알 수 있다. NiO 결정성장의 억제는 NiO가 코팅된 Fe₂O₃ 분말에서도 관찰된바 있다.¹⁶⁾ Fe₂O₃ 입자 표면에서 NiO 나노결정은 200°C에서 9.8 nm, 500°C에서 14.3 nm 정도로 느리게 성장하였다고 보고되었다.

한편, 코어-셸 분말의 표면을 자세히 조사하기 위해 300°C에서 하소한 분말을 XPS로 분석하고, 그 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 또한 코어-셸 분말과 비교하기 위해 NiO와 YSZ 분말을 기계적으로 혼합한 시료에 대한 결과도 Fig. 4(b)에 나타내었다. XPS spectra에서 나타난 C 1s peak(284.5 eV)는 calibration standard로 사용한 탄소 때문이며, 강한 O 1s peak(~532 eV)는 산화물에서 산소 이온과 금속 이온과의 결합에 기인한 것이다. 산소(O 1s)의 결합에너지는 NiO, ZrO₂, Y₂O₃에 대하여 각각 531.6 eV, 531.3 eV, 532.9 eV이므로 서로 비슷하여 peak 강도가 증가한다.¹⁸⁾

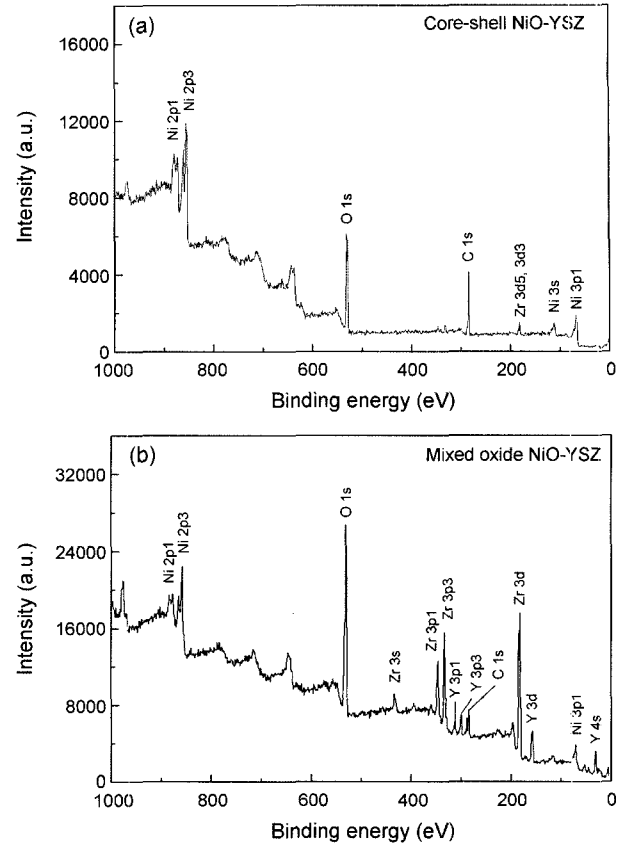


Fig. 4. XPS spectra of (a) core-shell powder calcined at 300°C and (b) a mixture of NiO and YSZ powders.

Fig. 4(a)의 코어-셸 분말에는 Ni peak(Ni 2p3, 156.02 eV)에 비하여 훨씬 강도가 낮은 Zr peak이 검출되었다. 반면에 NiO와 YSZ 두 산화물을 혼합한 시료의 XPS 결과(Fig. 4(b))에서는 Ni 보다 훨씬 강한 Zr peak와 약한 Y peak이 함께 검출되었다. Zr peak 강도가 산화물을 혼합한 시료에 비하여 코어-셸 분말에서 상대적으로 매우 낮게 나타난 것은 코어-셸 분말에서 NiO가 독립적으로 존재하지 않고 YSZ 입자에 코팅되어 있음을 증명하고 있다. 한편, 코어-셸 분말에 Zr peak이 관찰되는 것은 XPS의 검출 깊이가 ~10 nm이므로 Ni 침전물이 모든 YSZ 입자 표면에 코팅되지 않았거나 코팅 두께가 얇기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 5는 합성한 코어-셸 분말과 이 분말을 하소하고 불필한 후 입도 분포를 비교한 것이다. 분말 합성과정에서 평균 입경 0.54 μm인 YSZ 코어 분말의 입도 변화를 알기 위하여 분말합성과 같은 조건으로 분쇄한 결과, YSZ 코어 분말의 평균 입경(0.35 μm)은 약간 작아졌으나 입도 분포는 ~3 μm에서 ~0.02 μm로 훨씬 넓어졌고 0.2 μm 보다 작은 입자들이 ~20% 존재하는 것으로 나타났다. 합성한 코어-셸 분말은 Ni 수화물이 코팅되어 있기 때문에 평균 입경이 2.3 μm으로 입자가 크고 폭넓은 입도 분포를 지

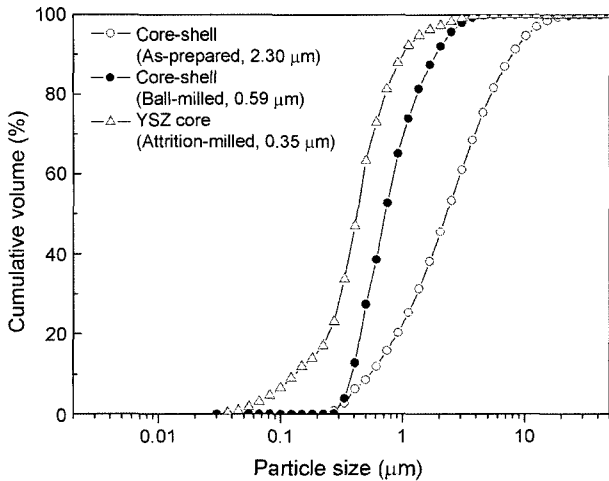


Fig. 5. Particle size distributions of as-prepared and calcined and ball-milled core-shell powders.

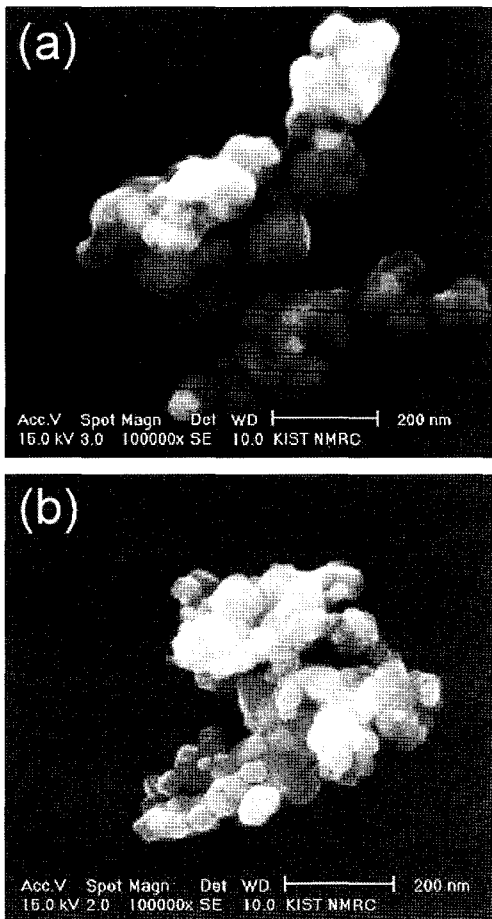


Fig. 6. SEM micrographs of core-shell powders: (a) as-prepared and (b) calcined and ball-milled.

니고 있었다. 이 분말을 하소하고 불밀하면 평균 입경이 0.59 μm으로 감소하고 입도 분포도 ~3 μm에서 ~0.2 μm로 훨씬 좁아졌다. 분쇄된 YSZ 코어 분말에 존재하는 0.2 μm

이하의 입자들은 코어-셸 분말을 불밀한 후에는 관찰되지 않으므로 합성과정에서 이들 입자들이 모두 코팅된 상태로 남아 있음을 알 수 있다.

Fig. 6(a)와 (b)는 각각 합성한 코어-셸 분말과 이 분말을 하소하고 불밀한 분말의 SEM 사진이다. Fig. 6(a)에서처럼 합성된 코어-셸 분말은 Ni 수화물이 YSZ 입자에 코팅되어 있어 분쇄된 YSZ 코어 입자와 같은 형상은 나타나지 않고 ~0.1 μm 보다 작은 일차입자들로 응집되어 있었다. 반면에 하소하고 불밀한 분말은 Fig. 6(b)에서와 같이 일차입자들로 여전히 응집되어 있었으며 입자의 표면 형상으로 보아서는 NiO의 코팅 여부를 확인할 수 없었다.

Figs. 7과 8은 각각 코어-셸 분말로 만든 NiO-YSZ 소결

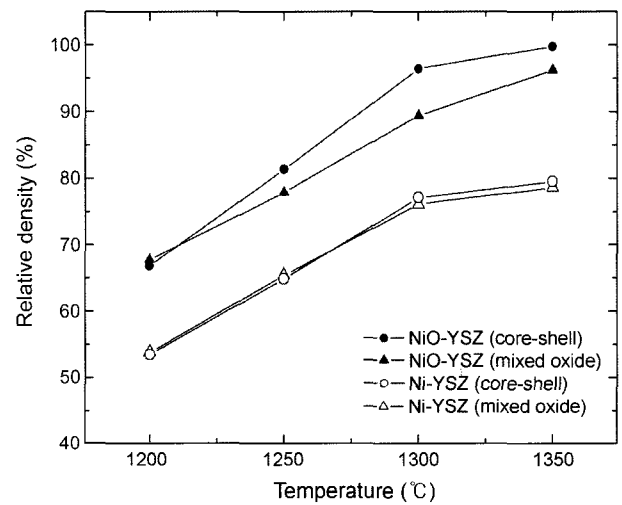


Fig. 7. Relative densities of core-shell and mixed oxide samples sintered at various temperatures for 4 h and reduced at 900°C for 3 h.

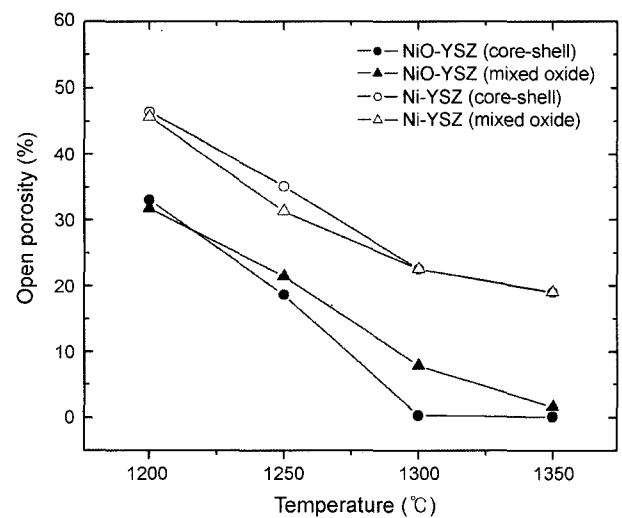


Fig. 8. Open porosities of core-shell and mixed oxide samples sintered at various temperatures for 4 h and reduced at 900°C for 3 h.

시편과 Ni-YSZ 환원 시편에 대한 상대밀도와 개기공률로서 산화물을 혼합하여 만든 시편에 대한 결과도 함께 나타내었다. 코어-셸 분말과 산화물이 혼합된 분말의 소결 밀도는 Fig. 7에서와 같이 1200°C에서는 거의 동일하였으나 소결온도가 높아짐에 따라 코어-셸 시편의 치밀화가 더 잘 일어나서 1300°C에서는 96.4%, 1350°C는 이론밀도의 99.7%에 달하였다. 반면에, 산화물을 혼합한 시편의 경우, 1300°C와 1350°C에서는 코어-셸 시편 보다 낮은 89.6%, 96.2%로 나타났다. 그러나 소결 시편을 환원한 Ni-YSZ의 밀도는 코어-셸 분말과 산화물 혼합분말에 상관없이 거의 동일하였고, 소결밀도의 15~20% 범위에서 감소하였다. NiO-YSZ 소결 시편의 개기공률은 Fig. 8에서 보듯이 밀도가 증가함에 따라 감소하였으나, 코어-셸 시편의 경우에는 1300°C와 1350°C에서 개기공이 거의 존재하지 않는 것으로 나타났다. 한편, 환원한 Ni-YSZ 시편의 개기공률은 코어-셸 분말과 산화물 혼합분말이 거의 비슷하였고 NiO-YSZ 시편의 개기공률 보다 15~25% 정도로 증가하였다.

Fig. 9는 코어-셸 분말과 산화물 혼합분말로 된 NiO-YSZ 시편을 1300°C에서 소결하고 900°C에서 환원시킨 Ni-YSZ 시편의 SEM 사진이다. Fig. 9(a), (c), (d)에서는 NiO, Ni, YSZ 입자를 잘 구분할 수 없지만, YSZ 입자는 Fig. 9(b)에서 돌출되어 있는 부분으로 EDS를 통하여 확인하였다. Fig. 9(a)의 코어-셸 시편은 Fig. 9(b)의 산화물 혼합 시편 보다 더 작은 NiO, YSZ 결정립으로 이루어져 있고 대부분의 작은 기공들이 입자들 사이에 균일하게 분

포하고 있지만, 산화물을 혼합한 시편에는 기공들이 불규칙한 형태로 비정상 NiO 입자들과 함께 존재하고 있었다. 특히, 두 시편의 미세구조 차이는 환원한 후에 확연히 드러났다. Fig. 9(c)에서처럼 치밀한 상호침투형 구조의 코어-셸 시편에는 작은 기공($\sim 0.2 \mu\text{m}$)들이 미세한 Ni와 YSZ 결정립 사이에 균일하게 분포하고 있는 반면, Fig. 9(d)의 산화물 혼합 시편에는 불규칙한 형태의 큰 기공들과 매우 큰 Ni 결정립들이 뚜렷하게 나타났다.

코어-셸 분말 시편이 산화물을 혼합한 시편에 비하여 NiO, YSZ 결정립이 작고 기공 분포가 균일한 것은 코어-셸 분말의 혼합도가 좋아 성형체의 미세구조가 더 균일하였기 때문이다. 복합분말은 소결과정에서 입자들이 서로 접촉하여 망목(network)이 형성되면 치밀화와 입성장이 억제되는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 코어-셸 시편은 소결 초기단계에서 입자 표면에서 접촉하고 있는 NiO 입자들이 먼저 합체(coalescence)하여 망목을 형성하고 동시에 YSZ 입자들의 합체에 의한 망목도 형성되면서 NiO와 YSZ 입성장이 서로 억제되었다고 할 수 있다. 산화물을 혼합한 시편에서 비정상 NiO 입자가 나타난 것은 NiO 소결이 YSZ 보다 낮은 온도에서 일어나므로 YSZ 망목이 완전히 형성되기 전에 NiO 입자들의 합체와 입성장이 일어났기 때문으로 여겨진다.

4. 결 론

YSZ 입자 표면에 Ni 수화물의 불균일 연속침전과 고에

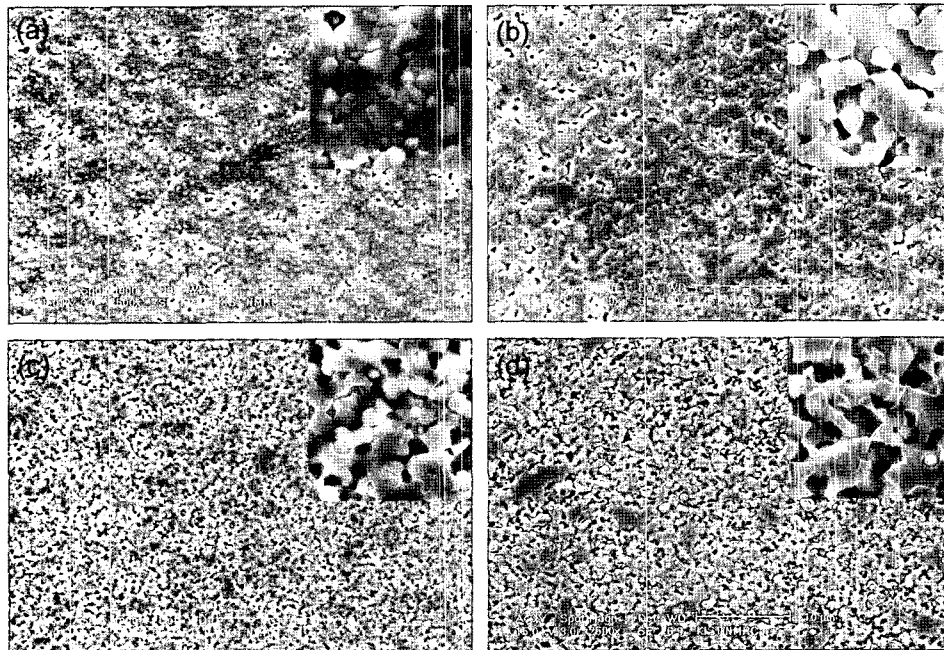


Fig. 9. SEM micrographs of (a) core-shell, (b) mixed oxide NiO-YSZ samples sintered at 1300°C, (c) core-shell, and (d) mixed oxide Ni-YSZ samples reduced at 900°C.

너지 분쇄를 이용하여 비정질의 Ni 수화물이 YSZ 입자에 코팅된 코어-셸 구조의 분말을 합성하였다.

Ni 침전물은 500°C에서 분해가 완료되었고, 하소과정에서 NiO 결정은 코어 입자에 의해 성장이 억제되었다. 분말을 800°C에서 2시간 하소하여 NiO 나노결정(~33 nm)이 YSZ에 코팅되어 있는 분말을 얻을 수 있었다.

코어-셸 분말은 소결성이 우수하여 1350°C에서 이론밀도에 가까운 NiO-YSZ 복합체를 얻을 수 있었다. 이 복합체를 900°C에서 환원시킨 결과, 미세한 Ni, YSZ 결정립과 기공이 매우 균일하게 분포되어 있는 상호침투형 Ni-YSZ 미세구조가 형성되었다. 반면에, 산화물 혼합 분말의 경우, 코어-셸 분말에 비하여 기공 분포가 불균일하고 비정상 Ni 입자들이 존재하는 미세구조가 형성되었다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 연료전지 핵심원천기술개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells," pp. 69, Elsevier Science, New York, 1995.
2. R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin, "Influence of Porous Composite Microstructure on the Processing and Property of Solid Oxide Fuel Cell Anode," *Solid State Ionics*, **166** 251-59 (2004).
3. D. Simwonis, F. Tietz, and D. Stöver, "Nickel Coarsening in Annealed Ni/8YSZ Anode Substrates for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **132** 241-51 (2000).
4. J.-H. Lee, H. Moon, H.-W. Lee, J. Kim, J.-D. Kim, and K.-H. Yoon, "Quantitative Analysis of Microstructure and Its Related Electrical Property of SOFC Anode, Ni-YSZ Cermet," *Solid State Ionics*, **148** 15-26 (2002).
5. S. F. Corbin and X. Qiao, "Development of Solid Oxide Fuel Cell Anodes Using Metal-Coated Pore-Forming Agents," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [3] 401-06 (2003).
6. T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, and K. Nogi, "Synthesis of NiO-YSZ Composite Particles for an Electrode of Solid Oxide Fuel Cells by Spray Pyrolysis," *Power Technology*, **132** 54-5 (2003).
7. K.-R. Lee, S. H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, and J.-H. Lee, "Viable Image Analyzing Method to Characterize the Microstructure and the Properties of the Ni-YSZ Cermet Anode of SOFC," *J. Power Sources*, **140** 226-34 (2005).
8. A. Ringuede, J. A. Labrincha, and J. R. Frade, "A Combustion Synthesis Method to Obtain Alternative Cermet Materials for SOFC Anodes," *Solid State Ionics*, **141-142** 549-57 (2001).
9. J. W. Moon, H. L. Lee, J. D. Kim, G. D. Kim, D. A. Lee, and H. W. Lee, "Preparation of ZrO₂ Coated NiO Powder Using Surface-Induced Coating," *Mater. Lett.*, **38** 214-20 (1999).
10. F. H. Wang, R. S. Guo, Q. T. Wei, Y. Zhou, H. L. Li, and S. L. Li, "Preparation and Properties of Ni/YSZ Anode by Coating Precipitation Method," *Mater. Lett.*, **58** 3079-83 (2004).
11. T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, and K. Nogi, "Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO/YSZ Composite Particles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 2963-64 (2003).
12. S.-D. Kim, H. Moon, S.-H. Hyun, J. Moon, J. Kim, and H.-W. Lee, "Performance and Durability of Ni-Coated YSZ Anodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **177** 931-38 (2006).
13. M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, pp. 38-93, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
14. G.-J. Li, X.-X. Huang, J.-K. Guo, and D.-M. Chen, "Ni-Coated Al₂O₃ Powders," *Ceram. Int.*, **28** 623-26 (2002).
15. P.-H. Xiang, X.-L. Dong, C.-D. Feng, and Y.-L. Wang, "Fabrication of NiO Nanoparticle-Coated Lead Zirconate Titanate Powders by the Heterogeneous Precipitation Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86** [9] 1631-34 (2003).
16. L. Xiang, Y. P. Yin, and Y. Jin, "Preparation and Characterization of NiO_(Core)/Fe₂O₃_(Shell) Composite Powders," *J. Solid State Chem.*, **177** 1535-41 (2004).
17. H.-W. Lee, J.-Y. Yoo, J. Kim, and J. Lee, "Microstructure Development of High-Purity Mullite by High Energy Mixing of Fumed Oxide Powders," *Scri. Mater.*, **50** 1175-79 (2004).
18. B. Vincent Crist, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, pp. 45-522, Wiley, New York, 2000.