

하이드라진을 이용한 용액환원법에 의한 Ni-GDC 미분말 합성과 전기적 특성

김선중 · 김강민 · 조평석 · 조운호 · 이충용 · 박승영 · 강윤찬* · 이종훈†
고려대학교 신소재공학부†, 건국대학교 화학공학과*

Preparation of Ni-GDC Powders by the Solution Reduction Method Using Hydrazine and Its Electrical Properties

Sun-Jung Kim, Kang-Min Kim, Pyeong-Seok Cho, Yoon-Ho Cho, Choong-Yong Lee,
Seung-Young Park, Yun Chan Kang*, Jong-Heun Lee†

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul, Korea
*Department of Chemical Engineering, Konkuk University, Seoul, Korea

(2008년 9월 13일 접수 : 2008년 11월 14일 최종수정 : 2008년 11월 27일 채택)

Abstract Ni-GDC (gadolinia-doped ceria) composite powders, the anode material for the application of solid oxide fuel cells, were prepared by a solution reduction method using hydrazine. The distribution of Ni particles in the composite powders was homogeneous. The Ni-GDC powders were sintered at 1400 °C for 2 h and then reduced at 800 °C for 24 h in 3 % H₂. The percolation limit of Ni of the sintered composite was 20 vol%, which was significantly lower than these values in the literature (30-35 vol%). The marked decrease of percolation limit is attributed to the small size of the Ni particles and the high degree of dispersion. The hydrazine method suggests a facile chemical route to prepare well-dispersed Ni-GDC composite powders.

Keywords SOFC, anode, hydrazine reduction, Ni-GDC

1. 서 론

연료전지는 저공해, 고효율의 차세대 에너지원으로 활발히 연구되고 있다. 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)는 상대적으로 고온에서 (800~1000 °C) 동작되므로 중대형 발전에 적합하며 수소/탄화수소 연료의 사용이 가능하고 열병합 발전이 가능하다.¹⁻⁶⁾ 그러나, 연료전지가 고온에서 동작될 경우 고가의 연결재 또는 밀봉재를 이용해야 하고, 연료전지의 안정성이 감소하는 문제가 있다. 최근에는 SOFC의 동작온도를 500-700 °C로 낮추는 연구가 진행되고 있다.^{5,6)}

SOFC는 공기극, 전해질, 연료극, 연결재로 구성되는데 이 중에서 연료극은 수소 및 탄화수소 류의 전기화학적 산화를 위한 전극이며, 환원 분위기 및 고온에서의 안정성, 높은 전자전도도, 내탄소피독성, 기계적강도, 내열충격성 등의 요건을 충족해야 한다. Ni은 수소환원 반응에 대해 높은 전기화학적 반응성을 가지는 것으로 알려졌다. 현재 Ni-YSZ, Ni-GDC 복합체를 음극으로 활용

한 연료전지가 활용되고 있다.⁷⁾ Ni-YSZ, Ni-GDC 음극층은 반응가스의 확산을 촉진하기 위해 다공성이어야 하며, 전기화학적 반응을 촉진하기 위해 삼상계면이 극대화되어야 한다. 마지막으로 수소의 산화반응에 의해 발생된 전자를 잘 모으기 위해 금속입자간의 연결성이 필요하다.

현재까지 Ni-YSZ, Ni-GDC 음극은 대부분 볼밀에 의한 고상반응법으로 합성되고 있다. 비교적 간편한 합성이 가능한 반면, Ni과 YSZ의 균일한 혼합 및 미세한 크기의 Ni 입자 채움이 어려운 문제가 있다. 균일하지 못한 Ni-YSZ 음극소재를 장시간 이용할 경우 Ni과 YSZ의 열팽창 계수차이에 의한 열충격으로 음극층이 파손되는 문제가 발생할 수 있다.

상기의 문제를 해결하기 위해서 Ni의 함량을 낮추면서도 촉매활성 및 전자 전도도는 유지하고자 많은 연구가 이루어져 왔다. 현재까지의 Koide⁸⁾, Lee⁹⁾, Zhu¹⁰⁾ 등의 보고에 따르면, Ni/YSZ 연료극에서 Ni이 ~40 vol% 이상이 되었을 때, Ni층이 연결되어 충분한 전기전도도를 얻는 관투(Percolation) 현상이 발생하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 하이드라진 용액환원법을¹¹⁻¹²⁾ 이용하여

†Corresponding author
E-Mail : jongheun@korea.ac.kr (J. H. Lee)

미세한 Ni 분말이 균일하게 잘 분산된 Ni-GDC 복합체를 합성하여 관투현상이 발생하는 Ni의 함량을 30 vol% 이하로 감소시켰다. 이를 위해 Ni-GDC 미분말의 합성, Ni-GDC 미분말의 특성분석, dc 4단자방법에 의한 음극소결체의 전기적특성 평가연구를 수행했다.

2. 실험 방법

2.1 Ni-GDC 미분말의 합성

실험과정은 Fig. 1에 나타내었다. gadolinium doped ceria (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}, GDC ; ~200nm, Anan Kasei, Japan) 분말 23.333 g을 증류수 170.390 mL 에 분산 시킨 뒤 NiCl₂ (Kanto Chemical, Japan) 40.503 g을 용해시켰다. 용액의 온도는 항온조를 이용하여 45 °C로 유지시켰다. N₂H₄-H₂O (80%, Samchun Chemical, Korea) 를 85.296 g 첨가하여 NiCl₂ 와 N₂H₄의 착염을 형성시켰으며, 착염 형성에 의한 발열반응으로 용액의 온도는 56 °C 까지 상승되었다. 용액의 온도가 50 °C로 냉각되었을 때 수용액에 NaOH (50%, Samchun Chemical, Korea) 136.309 g을 첨가하여 회색의 Ni-GDC 복합체 미분말을 합성하였다. [NiCl₂] : [N₂H₄] : [NaOH]=1 : 10 : 10 의 조건에서 실험을 진행했다. 침전물을 증류수와 에탄올로 5번 세척한 뒤 60 °C 건조기에서 24 h 건조했으며, 모든 실험은 교반기에서 진행되었다. 상기의 하이드라진에 의한 Ni 합성 조성은 동일하게 유지하면서, 첨가되는 GDC의 양을 변화시켜 10-40 wt%의 Ni-GDC 분말을 합성하였다. 합성한 Ni-GDC 는 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Horiba EX-200) 과 X-ray diffraction (XRD, Rigaku D/MAX-2500V/PC, Cu K α line = 1.5418Å) 으로 미세구조와 결정구조를 분석하였다.

2.2 Ni-GDC 전기전도도 측정

Ni-GDC 분말을 15φ 몰드에 0.7 g씩 넣고 가압하여 green-body를 제조하였다. 분당 5 °C로 승온하여 1400 °C에서 2 h 소결하여 NiO-GDC pellet을 얻었다. NiO-GDC pellet을 N₂ 밸런스의 3% H₂ 가스를 흘려주며 800 °C에서 24시간 환원시켜 Ni-GDC pellet을 얻었다. 이후 15 mm × 15 mm × 100 mm 의 직사각형 바 타입으로 절단한 뒤 양 끝단에는 실버 페이스트를 바르고 가운데에는 금선을 감아 직류 4단자 방법으로 상온에서 전기 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

GDC를 분산시키고 NiCl₂을 용해한 수용액은 녹색이었으며 초기 용액온도는 45 °C 였다. 80% N₂H₄ · H₂O 를 급격히 첨가한 뒤 연보라색의 침전이 형성되었으며 용액

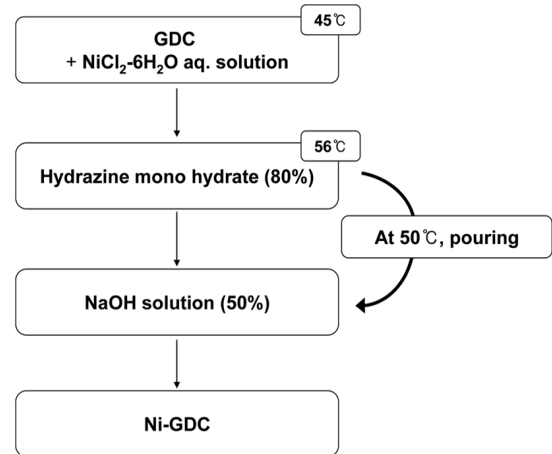
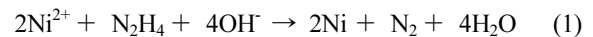


Fig. 1. The schematic diagram of experimental procedure.

의 온도는 56 °C 까지 증가하였다. 이는 NiCl₂와 N₂H₄가 발열 반응하여 NiCl₂와 N₂H₄ 사이의 착염이 형성된 결과로 판단된다. 이 후 항온조 및 외기에 의하여 용액의 온도가 서서히 감소하였다. 용액의 온도가 50 °C가 되었을 때 50% NaOH 를 급격히 첨가하였다. 용액은 서서히 흑회색으로 변화되었으며 전체적인 반응은 다음과 같은 것으로 추측된다. (Eq. 1)



NiCl₂과 N₂H₄이 반응하여 착염인 [Ni(N₂H₄)₃]Cl₂ 를 형성하며, NaOH의 첨가에 의한 높은 pH 분위기는 Ni(OH)₂를 형성시킨다. 그리고 이 Ni(OH)₂는 다시 N₂H₄에 의해 Ni로 서서히 환원되는 것으로 여겨진다.¹³⁾

합성된 미분말의 모양을 Fig. 2에 나타내었다. 20~40 wt%의 Ni이 포함된 GDC 미분말의 경우 직경이 200~300 nm의 구형 Ni 입자를 관찰할 수 있었으며, Ni 입자 주위에 GDC 입자들이 골고루 분산되어 있었다. 또한 Ni의 농도가 높아지면서 구형의 Ni입자가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. (Fig. 2) Ni-GDC 복합미분말의 X-선 회절패턴을 분석한 결과 10~40 wt%의 Ni 이 첨가된 모든 조성에서 Cubic 상의 Ni (JCPDS # 87-0712) peak를 관찰할 수 있었다. (Fig. 3)

상기 미분말을 성형하고 1400 °C에서 2시간 소결한 후 3% 수소가스 분위기에서 800 °C 24시간 환원시킨 시편의 전기전도도를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전도성 입자가 절연성 모체에 분산된 경우 전도성 입자가 연결되어 전기전도도가 급격히 증가하는 현상을 관투(percolation)라고 한다. SOFC의 음극물질에서는 음극물질에 필요한 100 S/cm 이상의 전기전도도를 나타낼 경우 관투가 일어나는 것으로 판단할 수 있다. 본 연구에서는 관투에 필요한 Ni의 함량이 17-18 vol%로 판단된다.

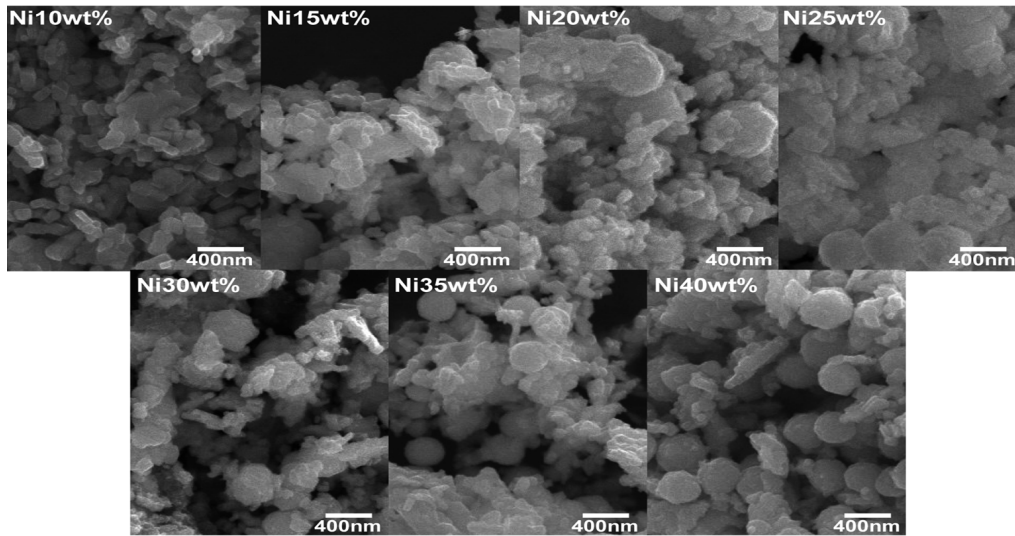


Fig. 2. The FE-SEM images of prepared Ni (10-40 wt%) GDC nanopowders.

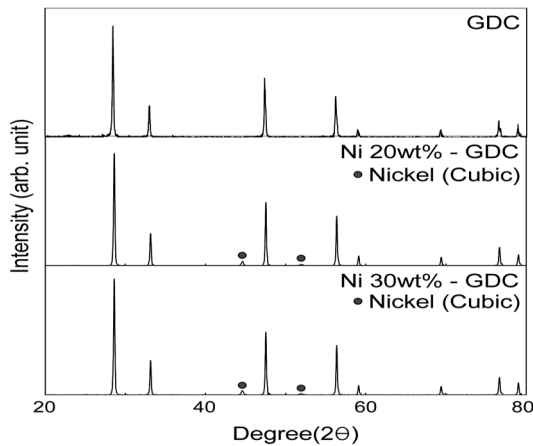


Fig. 3. The XRD patterns of pure GDC and Ni-GDC.

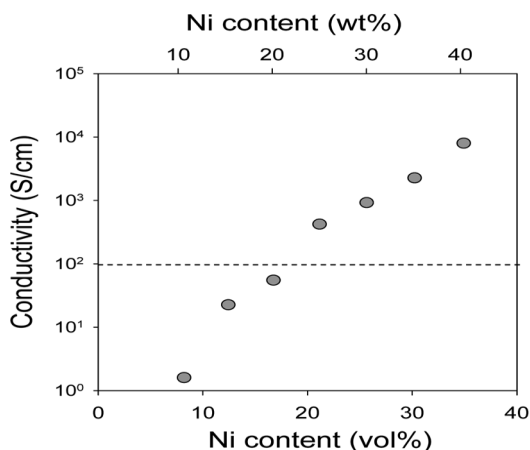


Fig. 4. The electrical conductivities of Ni-GDC sintered composites with the variation of Ni contents.

Koide 등은 유기용매에 Ni과 YSZ를 혼합하여 스크린 인쇄하는 방법으로 음극물질을 제조하고 Ni의 함량에 따른

전도도를 평가했다. 관투에 필요한 Ni의 함량은 40 vol%였다.⁸⁾ Marinsek 등은 gel 침전법으로 Ni-YSZ 음극물질을 합성하였는데, 최소 40 vol%의 Ni이 관투에 필요한 것으로 보고되었다.¹⁴⁾ Pratihari 등은¹⁵⁾ YSZ 미분말의 표면에 무전해 도금방법으로 코팅하는 새로운 방법을 제시한 바 있다. 이 경우 관투를 위해 최소 Ni 20 vol%가 필요했으며, Ni-YSZ 복합소결체의 상온 전기전도도는 5-40 vol% Ni 영역에서 본 연구에 비해 약간 낮게 나타났다.

작은 Ni 첨가량에서의 관투현상 발생 및 동일 Ni 첨가량에서의 높은 전기전도도는 Ni 입자의 크기가 작고 분산성이 우수하기 때문으로 판단된다. Tietz 등은¹⁶⁾ 분말 크기가 다른 여러 가지 상용 NiO 분말을 이용하여 Ni-YSZ 음극을 제조하고 그 전기전도도를 측정하였다. Ni 입자의 입도가 작을수록 Ni/YSZ 연료극의 전기 전도도가 높아진다고 보고했다. 일반적으로 전도성의 입자가 절연성의 모체에 분산될 경우 입자의 크기가 작을수록 낮은 첨가량에서도 관투현상을 나타낸다고 보고되고 있다.

이는 미세한 입자일수록 동일 부피분율에서 연결될 가능성이 크기 때문이다. 본 연구에서는 Ni 입자의 크기가 200-300 nm로 기존의 고상반응법에 의해 제조된 분말에 비해 크기가 작다. 따라서, 낮은 Ni 분율에서도 관투가 일어나는 것으로 판단된다.

본 연구에서 음극의 전기전도도가 큰 두번째 이유로 분산성을 고려할 수 있다. 고상반응법을 이용하여 Ni-GDC 복합체를 합성할 경우 1 μm 이하의 미분말은 혼합 및 분산이 어려울 뿐만 아니라, 분산의 효율성도 크지 않다.

본 연구에서는 수용액 상태의 Ni 이온으로부터 환원하여 Ni-GDC 미분말을 합성하므로 Ni 입자가 매우 균일하게 분포된다. 동일한 Ni 분율이라고 하더라도, Ni 입

자가 불균일하게 분포할 경우 Ni 입자 사이의 연결성이 떨어지는 반면, Ni 입자가 균일하게 분산되어 있을 경우 Ni 입자 사이의 연결성이 향상된다. 이는 YSZ 표면을 무전해 도금하여 제조된 Ni-YSZ 음극물질의 관통이 20 vol% Ni에서 발생하는 Pratihari 등의¹⁵⁾ 연구결과와 잘 일치한다.

이상의 고찰로부터 용액환원법에 의해 제조된 본 연구의 Ni-GDC 미분말은 Ni 입자의 크기가 작고 균일하게 분산되어 낮은 Ni 분율에서도 관통현상을 나타내는 것으로 판단된다. 이는 전해질/연료극 계면간의 열충격을 줄이고, 연료전지의 장기안정성을 증가시키는 데 활용될 수 있다.

4. 결 론

하이드라진 법으로 잘 분산된 Ni-GDC 분말을 합성하고 연료극을 제조하여 전기적 특성을 측정하였다. 분석 결과, 기존의 연료극 재료에 비해 크기는 작아지고 입도 분포는 향상된 Ni-GDC 미분말을 얻을 수 있었으며 전자 전도도 특성 평가결과 관통(Percolation) 한계가 기존의 30~40 vol% Ni 에 비해 크게 향상된 17-18 vol% Ni을 보였으며 20 vol% Ni 에서 복합소결체의 전기 전도도는 326 Scm^{-1} 의 높은 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업(CS070157)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. P. Murray, T. Tsai, and S.A. Barnett, *Nature*, **400**, 649 (1999)
2. N. P. Brandon, S. Skinner, and B. C. H. Steele, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 183 (2003)
3. Y. -H. Huang, R. I. Dass, Z. -L. Xing, and J. B. Goodenough, *Science*, **312**, 254 (2006)
4. R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, and C. Wang, *Adv. Mater.*, **12**(19) 1465 (2000)
5. B. C. H. Steele and A. Heinzl, *Nature*, **414**, 345 (2001)
6. S. P. Jiang and S. H. Chan, *J. Mater. Sci.*, **39**, 4405 (2004)
7. T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi and H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(10), 2875 (1992)
8. H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama, *Solid State Ionics*, **132**, 253 (2000)
9. J. -H. Lee, H. Moon, H. -W. Lee, J. Kim, J. -D. Kim, K. -H. Yoon, *Solid State Ionics*, **148**, 15 (2002)
10. W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A*, **362**, 228 (2003)
11. A. Muramatsu and T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **189**, 167 (1997)
12. T. Sugimoto, X. Zhou, and A. Muramatsu, *J. Colloid Interface Sci.*, **259**, 43 (2003)
13. J. -Y. Choi, Y. -K. Lee, S. -M. Yoon, H. C. Lee, B. -K. Kim, J. M. Kim, K. -M. Kim, and J. -H. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 3020 (2005)
14. M. Marinsek, K. Zupan, and J. Macek, *J. Power Source*, **86**, 383 (2000)
15. S. K. Pratihari, A. D. Sharma, R. N. Basu, and H. S. Maiti, *J. Power Source*, **129**, 138 (2004)
16. F. Tietz, F. J. Dias, D. Simwonis, and D. Stöver, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 1023 (2000)