

Sintering prevention of Ag by the addition of 2-dimensional nanosheet

Sang Eun Lee and Hee Jung Park[†]

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Korea

(Received February 22, 2022)

(Revised March 2, 2022)

(Accepted March 10, 2022)

Abstract The physical properties of the noble metal current-collector used for fuel cells are greatly influenced by the material porosity. Therefore, increasing the porosity of the material studies has attracted much attention. One of the most representative strategies is to use porosity additives in sintering materials. The conventional porosity additive had a three-dimensional structure of a spherical powder. In this study, porosity additive with 2-dimensional (2D) nanosheet was used to decrease the sintering density of Ag current-collector and its effect was confirmed. As a 2D layered structure material, 1 nm-thick RuO₂ nanosheets were used as porosity additives.

Key words Nanosheets, Sintering, Density, Ceria

2차원 구조 나노시트의 첨가를 통한 Ag의 치밀화 방지

이상은, 박희정[†]

단국대학교 신소재공학과, 천안, 31116

(2022년 2월 22일 접수)

(2022년 3월 2일 심사완료)

(2022년 3월 10일 게재확정)

요약 연료전지에 사용되는 귀금속 전류집전체의 물성은 소재 기공도에 크게 영향을 받는다. 따라서 소재 기공도를 제어 위한 다양한 노력들이 진행되어왔다. 이중 많이 사용되는 전략으로 재료 열처리 시 기공형성제를 첨가하는 것이다. 기존의 기공형성제는 3차원 구조체였다. 본 연구에서는 차별화 전략으로 Ag 전류집전체의 기공도를 높이기 위해 2차원 구조 나노시트를 소결방지제로 첨가하였다. 실제로 나노시트 첨가에 의해 소결밀도가 감소되는 것을 보여주었다. 2차원 소재로는 초나노 두께(~ 1 nm)를 갖는 RuO₂ 나노시트가 이용되었다.

1. 서론

귀금속 페이스트는 은(Ag), 백금(Pt) 및 금(Au) 페이스트 등이 있으며 특히, 은(Ag) 페이스트는 화학적으로 안정하고, 우수한 전도 특성이 있다. 이를 통해 전자부품의 후막공정에서 코팅제 또는 접착제로 활용되고 있다 [1-4]. 페이스트의 도전성 및 코팅층의 접착력 등은 원재료인 Ag 전극의 형상에 영향을 받기 때문에 우수한 페이스트의 제조를 위해선 금속 분말의 형상, 페이스트 구성 화학성분 제어가 필요하다.

전자제품 외에도 Ag 및 Pt 페이스트는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC) 셀의 전류집전체

(current collector)로 사용된다[5-7]. SOFC는 600°C 이상의 고온에서 작동되기 때문에 고온에서 귀금속 페이스트는 다기공 구조를 갖는 전류집전체의 형태를 갖게 된다. 하지만 장시간 노출 시 전류집전체의 미세구조가 치밀화되어 가스의 흐름을 막게 되는 문제가 발생한다[8]. 또한 연료전지 수명 및 열 사이클 특성 감소와 같은 문제점을 발생시킨다. 이와 같은 고온에서의 귀금속 전류집전체 구조 치밀화 현상을 막기 위해 기공형성제 또는 소결방지제를 첨가하는 방법이 사용된다. 하지만 사용되는 소결방지제는 3차원 구조를 갖는 분말형태가 대부분이다[9]. 본 연구에서는 치밀화 방지제로 2차원 층상구조를 갖는 나노시트(2D-nanosheets, 2D-NS)를 첨가하였고 그 효과를 연구하였다. 연구 모상 물질로 Ag 귀금속을 이용하였다.

[†]Corresponding author
E-mail: parkjang@dankook.ac.kr

2. 실험 방법

2D RuO₂ 나노시트를 제조하기 위하여, 먼저 K₂CO₃ (99.5 %, 삼전화학), RuO₂(99.9 %, Avention) 분말을 막자사발과 막자로 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고 10시간 동안 850°C에서 고상합성하였다. 상기 합성을 통해 K_{0.2}RuO₂ 층상구조 모상을 합성하였고, 이는 Fig. 1(a)에 나타나는 형상과 같다. 상기 K_{0.2}RuO₂ 층상구조 모상을 상온에서 1 M 농도의 염산(HCl)을 이용하여 산처리하였다. 상기 K_{0.2}RuO₂의 층간에 삽입되어 있는 칼륨이온(K⁺)을 하이드로늄 이온(H₃O⁺)으로 교환하여 벌크 수화된 산화루테늄(RuO_x·nH₂O)을 제조하였으며, 이는 Fig. 1(b)의 형태로 나타날 수 있다. 이어서 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 산화루테늄을 테트라부틸 암모늄하이드록사이드(TBAOH) 수용액으로 10일 동안 화학적 박리하여 나노 시트를 수득하였고, 상기 나노시트는 Fig. 1(c)에 나타냈다. 박리되지 않은 침전물은 10분 동안 6000 rpm 속도의 원심분리를 통해 최종적으로 제거하여 Fig. 1(d)와 같이 불순물이 제거된 2D RuO₂ 나노시트를 수득하였다. 상기 원심분리를 통해 상등액을 수득하였고, 상기 수득액은 2D RuO₂ 나노시트가 물에 분산되어있는 콜로이드 형태였다. 나노시트 미세구조는

투과전자현미경(Transmission Electron-Microscope, TEM) 및 원자힘현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 이용하여 분석하였다.

상기 방법으로 수득한 2D 나노시트를 귀금속 전류집전체 페이스트와 혼합하였다. 전류집전체 열처리 시 나노시트 첨가량에 따른 치밀화 정도의 변화를 보기 위함이었다. 2D RuO₂를 Ag-페이스트(CSP-1381, 창성나노텍)에 무게비로 0 %, 5 %, 10 % 첨가하였다. 이후 알루미늄 기판 위에 Ag/2D RuO₂ 혼합체를 스크린프린팅(screen printing)하였다. 이후 다양한 시간 동안(10분, 1일, 3일, 5일, 7일) 열처리하였다. 열처리 후 미세구조 변화는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)로 분석하였다. 밀도는 Image-J 프로그램(version 1.53e, Java 1.8.0_172, USA)을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

층상구조 산화물 출발물질로부터 나노시트를 제조하는 공정(화학적 박리법)을 Fig. 1에 도식적으로 나타냈다. 이러한 화학적 박리법의 첫째 단계는 산처리 공정이다. 1 M HCl에 출발물질을 넣고 교반한다. 이와 같은 공정

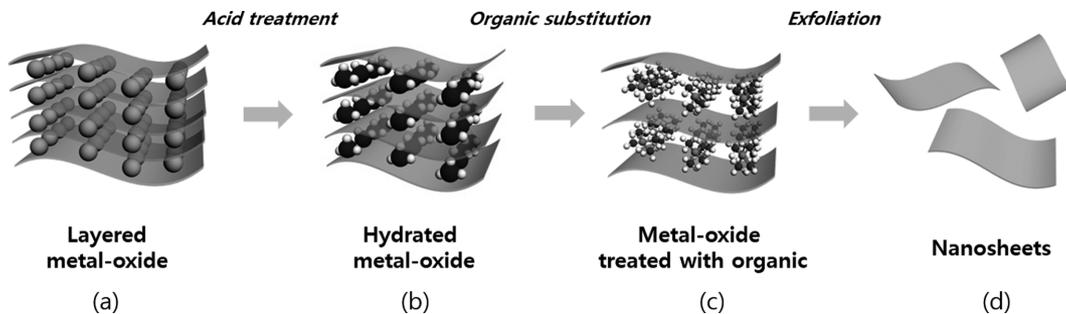


Fig. 1. Layered structure material exfoliation process (a) The pristine of metal oxide layered structure, (b) hydrated metal oxide, (c) the swelling nanosheets, (d) the exfoliated nanosheets.

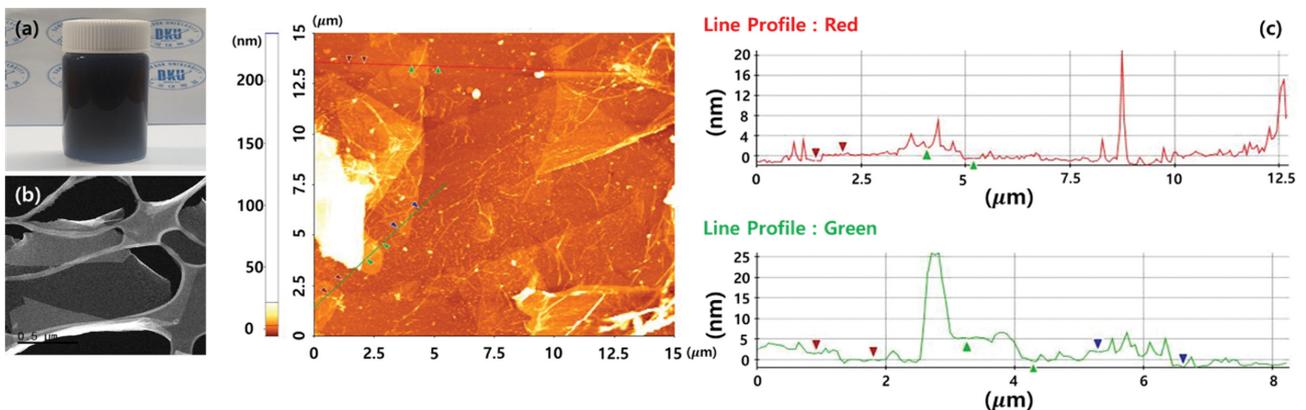


Fig. 2. (a) The colloidal suspension including the exfoliated nanosheets. (b, c) TEM and AFM images of the exfoliated 2D-RuO₂ nanosheets.

을 통해 층간 존재하는 알칼리 원소(K^+ 이온)가 빠져나가고 하이드록실 이온(H_3O^+)이 층간에 들어온다. 이처럼 하이드록실 이온이 층간 삽입되면 기존 층간 거리가 늘어나게 된다. 다음 단계는 산처리된 분말을 고분자 양이온(TBA^+ , tetrabutylammonium ion)이 녹아 있는 증류수에 넣고 교반해준다. 이 공정에서 층간 하이드록실 이온이 고분자 양이온으로 치환되면서 벌크 층상구조의 층간이 더욱 벌어지면서 층상구조가 더 이상 유지되지 못하고 나노쉬트르 박리된다.

화학적 박리 후 나노시트 콜로이드 사진을 Fig. 2(a)에 나타냈다. Figure 2(b, c)은 RuO_2 나노시트의 미세구조이다. TEM 분석과 AFM 분석 결과를 통해 박리된 RuO_2 는 예상과 같이 나노시트 형상을 갖는 것을 확인할 수 있었다. AFM 분석결과를 보면 나노시트의 두께는 약 1 nm였으며 x-y 방향으로의 크기는 수 μm 였다. 이 나노시트를 Ag 전류집전체의 소결방지제로 이용하였다. Ag 전류집전체의 소결성 가속실험을 위해 알루미늄 기판 위에 Fig. 3과 같이 후막 코팅 후 $800^\circ C$ 의 고온에서 실험하였다. 고온에서 열처리된 시료들은 모두 0.1 ohm 이하의 저저항을 보였다. 미세구조 실험결과는 다음에 요약하였다.

Figure 4은 고온에서 시간에 따라 소성된 시료의 SEM 미세구조 사진이다(10분, 1일, 3일, 5일 및 7일 동안 열처리). 시료는 Ag-페이스트만 기판 위에 후막 코팅 후

열처리한 시료와 Ag-페이스트에 2D RuO_2 가 5 wt%와 10 wt% 첨가 후 코팅 열처리된 시료이다. SEM 이미지 (Fig. 4(a))에서 볼 수 있는 것처럼 Ag 시료의 경우 시간에 따라 치밀화가 진행되는 것을 볼 수 있다. 1일 이후에는 치밀화가 거의 이루어져 소결된 결정립을 볼 수 있다(소결이 빠르게 일어난다). 하지만 Fig. 4(b, c)에서 볼 수 있는 것처럼 RuO_2 가 첨가된 시료 소결이 잘 일어나지 않음을 알 수 있다. 초기 10분 열처리 시료부터 RuO_2 의 첨가에 의해 다기공 구조를 갖는 것을 알 수 있고, 이후 열처리 시간이 지속되어도 치밀화가 잘 되지 않는 것을 볼 수 있다(이미지에서 어둡게 보이는 부분이 기공이다). 7일과 같은 장시간 열처리 후 결정립을 관찰할 수 있다. 결정립이 관찰되는 소결 마지막 단계에서도 기공이 다수 존재함을 알 수 있다. 이를 통해 2D RuO_2 가 기공형성제 역할과 동시에 소결방지제 역할을 하였다는 것을 알 수 있다. Image-J 프로그램을 이용하여 시료의 기공도를 계산하였고 그 결과를 Table 1에 삽입하였다. 예상과 같이 RuO_2 가 첨가된 시료의 기공도가 크게 유지됨을 정량적으로 확인할 수 있었다.

앞서 기술한 바와 같이 고온에서 귀금속 전류집전체의 기공도 유지하는 매우 중요한 의미를 갖는다. 특히 SOFC 전류집전체의 소성 방식은 공기극과 연료극 가스의 입출입을 지속적으로 원활히 할 수 있는 기술이다. 참고논문 7에서 볼 수 있는 것처럼 전류집전체의 소결이 일어나



Fig. 3. Schematic diagram of the Ag current collectors coated on alumina substrate.

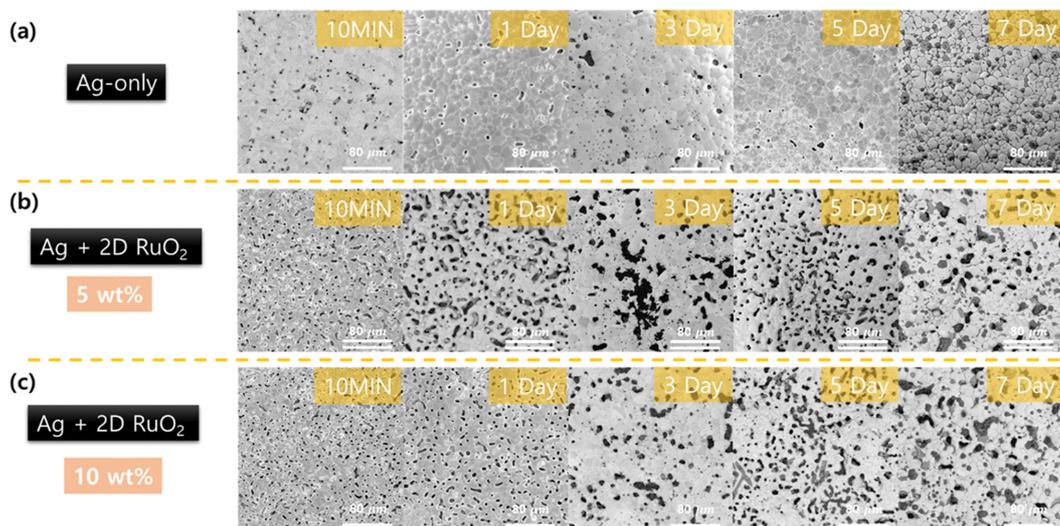


Fig. 4. SEM images of (a) Ag, (b) Ag- RuO_2 (5 wt%), (c) Ag- RuO_2 (10 wt%) thick film sintered at $800^\circ C$ for 10 min, 1, 3, 5 and 7 days.

Table 1

The porosity values as a function of heat treatment times of Ag, Ag-RuO₂ (5 wt%), Ag-RuO₂ (10 wt%) samples at high temperature (800°C)

Sample	Porosity				
	10 min	1 day	3 day	5 day	7 day
Ag-only	~11 %	~8 %	~7 %	~5 %	~3 %
Ag + 2D RuO ₂ (5 %)	~17 %	~16 %	~14 %	~13 %	~11 %
Ag + 2D RuO ₂ (10 %)	~17 %	~15 %	~13 %	~13 %	~11 %

기공도가 줄어들면 전극으로의 가스 공급이 줄어들면서 저항이 급격히 커지게 된다. 따라서 고출력 SOFC를 위해 고성능 단전지(양극-고체 전해질-음극으로 구성)를 적용한다고 해도 전류집전체의 구조에 따라 단전지 성능 발현이 제한될 수 있다. 이런 의미에서 Ag 전류집전체의 기공도를 장시간 유지시킬 수 있는 본 연구결과는 산업적 측면에서 중요한 의미를 갖는다. 또한 본 연구를 통해 2D 구조체의 첨가 효과를 확인했기 때문에 RuO₂ 외 다른 2D 구조 소재 예를 들면 TiO₂, MnO₂, CoO₂ 등의 2D 구조 금속산화물 소재에 대한 추가 연구도 기대할 수 있다[10-14].

4. 결 론

본 연구에서 Ag 전류집전체의 소결을 막기 위해 2차원 구조 나노시트를 첨가하였다. 나노시트 조성은 RuO₂였으며 약 1 nm의 두께를 갖는 초나노시트였다. 나노시트의 형상은 TEM 및 AFM 분석을 통해 확인할 수 있었다. 전류집전체의 고온에서의 가속실험과 다양한 유지 시간에 따른 실험결과 나노시트의 첨가 효과를 확인할 수 있었다. 즉, RuO₂의 첨가는 기공을 형성함과 동시에 Ag 소결을 막는다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 대한민국 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: NRF-2020R1A2C2009821, NRF-2022M3H4A1A01010836).

References

[1] S.W. Sofie, P. Gannon and V. Gorokhovskiy, "Silver-chromium oxide interactions in SOFC environments", J.

Power Sources 191 (2009) 465.

- [2] T. Fan, H. Zhang, P. Shang, C. Li, C. Chen, J. Wang, Z. Liu, H. Zhang and K. Sugauma, "Effect of electroplated Au layer on bonding performance of Ag pastes", J. Alloys Compd. 731 (2018) 1280.
- [3] D. Wakuda, K.S. Kim and K. Sugauma, "Ag nanoparticle paste synthesis for room temperature bonding", IEEE Trans. Compon. Packag. Technol. 33 (2010) 437.
- [4] H. Li, X. Zhu, Z. Li, J. Yang and H. Lan, "Preparation of nano silver paste and applications in transparent electrodes via electric-field driven micro-scale 3D printing", Nanomaterials 10 (2020) 107.
- [5] H. Sumi, T. Yamaguchi, K. Hamamoto, T. Suzuki and Y. Fujishiro, "Experimental and simulated evaluations of current collection losses in anode-supported microtubular solid oxide fuel cells", J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F1232.
- [6] T.T. Wan, A.K. Zhu, H.B. Li, C.C. Wang, Y.M. Guo, Z.P. Shao and O. Savadogo, "Performance variability of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} cathode on proton-conducting electrolyte SOFCs with Ag and Au current collectors", Rare Met. 37 (2018) 633.
- [7] Y. Gong, W. Ji, L. Zhang, B. Xie and H. Wang, "Performance of (La,Sr)MnO₃ cathode based solid oxide fuel cells: Effect of bismuth oxide sintering aid in silver paste cathode current collector", J. Power Sources 196 (2011) 928.
- [8] Y. Chen, F. Wang, D. Chen, F. Dong, H.J. Park, C. Kwak and Z. Shao, "Role of silver current collector on the operational stability of selected cobalt-containing oxide electrodes for oxygen reduction reaction", J. Power Sources 210 (2012) 146.
- [9] M.S. Khan, W. Wahyudi, S.B. Lee, R.H. Song, J.W. Lee, T.H. Lim and S.J. Park, "Effect of various sintering inhibitors on the long-term performance of Ni-YSZ anodes used for SOFCs", Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 11968.
- [10] Y. Omomo, T. Sasaki, L. Wang and M. Watanabe, "Redoxable nanosheet crystallites of MnO₂ derived via delamination of a layered manganese oxide", J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 3568.
- [11] S.E. Lee, S.Y. Jung, J. Seo, J.H. Joo, J. Lee, Y.M. Kim, K.H. Lee, Y.I. Kim and H.J. Park, "Anomalous electronic and protonic conductivity of 2D titanium oxide and low-temperature power generation using its protonic conduction", Adv. Mater. Interfaces 8 (2021) 1.
- [12] J.Y. Park, J.M. Oh and H.J. Park, "Sintering agents with 2-dimensional layered structure and the enhancement of sinterability of cerium oxide using them", J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology 29 (2019) 1.
- [13] S.E. Lee, J. Seo and H.J. Park, "The synthesis of ultrathin Nb-doped TiO_x nanosheets", J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology 30 (2020) 194.
- [14] J.S. Jang, S.E. Lee, S.J. Choi, W.T. Koo, D.H. Kim, H. Shin, H.J. Park and I.D. Kim, "Heterogeneous, porous 2D oxide sheets via rapid galvanic replacement: toward superior HCHO sensing application", Adv. Funct. Mater. 29 (2019) 1.