

Influences of NiO Precursors on Microstructures and Conductivities of Ni/YSZ Anodes in SOFCs

Younji Jeong,[†] Haiwon Lee,* Kyoung R. Han, and Chang-Sam Kim

Division of Materials Science and Engineering, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received March 6, 2006; Accepted July 11, 2006)

NiO 전구체가 고체산화물 연료전지 Ni/YSZ 음극의 미세구조와 전기전도도에 미치는 영향

정윤지*[†] · 이해원* · 임경란 · 김창삼

한국과학기술연구원 재료연구부

*한양대학교 화학과

(2006년 3월 6일 접수; 2006년 7월 11일 승인)

ABSTRACT

NiO/YSZ(70 wt%NiO) composite powders were prepared by ball-milling of 8YSZ and NiO precursors, dried and then followed by calcination. The approach was to combine acidic $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and basic $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ via acid-base reaction as a mixed NiO precursor. Their effects were studied in the aspects of DSC, microstructure, porosity, and electrical conductivity. Ni/YSZ composite of 1N9C (1 mole NiO from the nitrate and 9 moles of NiO from the carbonate) was prepared by consolidation at 1400°C for 3 h, and then followed by reduction at 1000°C for 3 h under flowing of 6% H_2/N_2 . It showed a homogeneous microstructure with ~20% porosity and 1880 S/cm at 1000°C.

Key words : SOFC, Ni/YSZ cermet, NiO precursors, Acid-base reaction, Electrical conductivity

1. 서 론

고체 산화물 연료전지(SOFC)는 환경친화적이며 높은 에너지 효율을 가지고 있어 차세대 에너지 변환시스템으로 각광받고 있다.^{1,2)} SOFC를 구성하고 있는 요소로는 양극, 음극, 전해질, 분리판, 밀봉재가 있는데, 이중 음극물질로 가장 많이 쓰이고 있는 Ni/YSZ 복합체는 Ni의 촉매 특성이 우수하고 값이 저렴할 뿐만 아니라 고온의 환원 분위기에서도 안정하다.^{3,4)} 음극복합체의 전기 화학적인 반응은 Ni과 YSZ와 기공으로 구성된 TPB(Triple Phase Boundary)에서 일어나기 때문에 TPB 영역이 증가하는 것이 바람직하며 이는 NiO/YSZ 복합분말 성질에 의존하는 것으로 보고되고 있다.⁵⁻⁷⁾

NiO/YSZ 복합분말은 NiO 분말과 YSZ 분말을 혼합하는 방법으로는 균일하게 얻기 힘들므로, 습식 방법으로 균일한 복합 분말을 제조하려는 시도가 보고되어 왔다. 용액 열분해방법,⁶⁾ 연소 합성법,^{7,8)} 침전법,⁹⁻¹¹⁾ NiO와 YSZ

의 알콜 슬러리에 바인더를 첨가한 후 이 슬러리를 물과 혼합함으로써 바인더가 NiO/YSZ 복합분말을 둘러싼 형태로 침전으로 떨어지게 하는 코팅-혼합 방법,^{12,13)} mechano-fusion,¹⁴⁾ 켈로 침전시키는 방법¹⁵⁾ 등이 알려져 있다. 또한 Ni/YSZ의 기공률을 높이기 위하여 NiO/YSZ 분말에 graphite, polymer 등을 첨가하는데,^{5,13)} 이들을 균일하게 분산하여 균일한 기공을 얻는 것이 쉽지 않으며, 이를 태워 제거해야 하는 단점이 있다. 따라서 저렴한 원료를 이용하여, 간단한 공정으로 균일한 NiO/YSZ 복합분말 제조 방법을 개발하는 것이 중요한 실정이다.

본 연구에서는 NiO 전구체간의 화학적 성질을 이용하여 균일한 NiO/YSZ 분말을 제조하여 기공 첨가제 없이 높은 기공율, 균일한 미세구조의 Ni/YSZ 복합체를 얻을 수 있는 방법을 소개하고자 한다.

2. 실험 방법

출발원료로는 YSZ(TZ-8Y, Tosoh Chem. Co., 일본)와 NiO 전구체로 $\text{NiNO}_3(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 순도 98.0%, Junsei, 일본), $\text{NiCO}_3(2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 순도 99.0%, Aldrich Chem. Co., 미국)를 사용하였다. 이때 NiNO_3 와

[†]Corresponding author : Younji Jeong

E-mail : fishj@nate.com

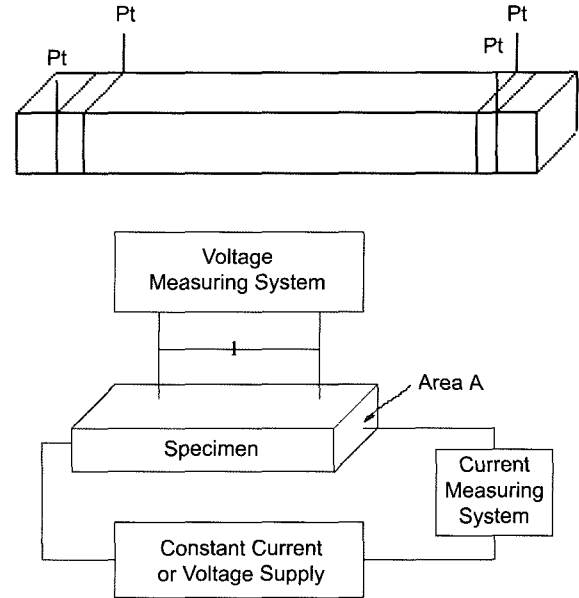
Tel : +82-2-958-5543 Fax : +82-2-958-5548

Table 1. Mole Ratio of NiNO₃ and NiCO₃

	10C	1N9C	4N6C	10N
NiNO ₃	0	1	4	10
NiCO ₃	10	9	6	0

NiCO₃로 부터 생성되는 NiO의 몰 비를 변화하여 4종류의 NiO/YSZ 복합 분말을 제조하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다.

YSZ와 NiO 전구체 분말을 혼합할 때 이소프로필 알콜을 용매로 하고 지르코니아 불(직경 5 mm)을 사용하여 24 시간 동안 불 밀링으로 슬러리를 제조한 다음 회전 증발기를 이용하여 건조하였다. 열분석은 TG/DSC(모델 STA409, Netzsch사, 독일)를 사용하여 건조한 분말(~30 mg)을 Pt/Rh crucible에 넣고 흐르는 공기 분위기에서 10°C/min로 1300°C까지 승온하며 TG/DSC 변화를 측정하였다. 무게 감소는 400°C에서 거의 다 이루어졌으며, NiO 상이 발달할 수 있도록 5°C/min로 800°C까지 승온하여 2시간 동안 하소하였다. 또한 입자의 크기를 키우기 위하여 그 중 일부를 취하여 막자사발에서 같은 후 다시 10°C/min로 1200°C까지 승온하여 2시간 동안 열처리하였다. 하소한 분말을 알콜에서 불 밀링으로 12시간 동안 분쇄한 후 3 wt%의 PVB (Butvar 79, Monsanto Chem. Co., 미국)를 첨가하고 2시간 더 밀링한 다음 회전 증발기로 용매를 제거하여 건조하였다. 건조된 분말을 100메쉬 체를 통과시킨 후 400 kg/cm²으로 일축 성형하여 15×~2 mm 디스크를 제조하였고, 전도도 측정을 위한 시편은 2000 kg/cm²으로 일축 성형하여 50×4×~4 mm 크기의 막대 시편을 제조하였다. 소결은 알루미늄 관상노에서 산소 가스를 흘려주며 1400°C에서 3시간 동안 소결하여 녹색의 NiO/YSZ 복합체를 얻었다. 이 시편을 6% H₂/N₂ 가스를 40 ml/min로 흘려주며 10°C/min으로 승온하여 1000°C에서 3시간 동안 환원하여 Ni/YSZ 복합체를 얻을 수 있었다. NiO/YSZ의 상 변화는 X-ray diffractometer(모델 Axs. D8. Advance, Bruker사, 독일)를 사용하여 CuKα에서 회절 각은 2θ=25~55°, scan speed=3°/min, scan step=0.02°, 발생전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA로 하여 측정하였다. Ni/YSZ 복합체의 밀도는 증류수에 시편을 넣고 1시간 정도 끓인 후 아르키메데스법으로 측정하였다. 환원된 상태의 Ni/YSZ 시편 자체와 묶은 질산에 24시간 담가 Ni이 녹아 난 백색의 YSZ 시편을 SEM(모델 S-3000H, Hitachi사, 일본)으로 관측하였다. 전도도는 환원한 막대 시편을, 4-단자법을 이용해 측정하였는데, Fig. 1에 나타난 것처럼 0.5 mm 백금 선을 막대 시편의 홈에 묶은 다음, 각각 전압과 전류계에 연결하여 4%H₂/Ar의 가스를 흘려주며 10°C/min로 1000°C까지 올렸다 내리면서 전압을 측정하여 전도도를 얻었다.

**Fig. 1.** Schematic diagram of the measuring system of electrical conductivity.

3. 결과 및 고찰

NiO 전구체가 NiO/YSZ 복합분말 제조시 미치는 영향을 보기 위하여, 염기성인 NiCO₃와 산성인 NiNO₃을 선택하여 각각 YSZ와 혼합하였다. NiCO₃의 경우는 혼합 후 건조, 하소에 아무런 문제가 없었으나, NiNO₃의 경우는 NiNO₃의 용점이 56.7°C로 회전 증발기로는 건조를 시킬 수 없어 400°C로 열처리한 다음 800°C로 하소하여 NiO/YSZ 복합분말을 제조하였다. 녹은 NiNO₃는 YSZ 분말의 표면에 스며들어 균일한 복합분말을 이루었을 것으로 예상된다. 이들 복합분말로부터 제조한 Ni/YSZ 복합체의 미세구조를 Figs. 2, 3에 나타내었다. NiNO₃만을 사용한 10N 복합분말이 NiCO₃만을 사용한 10C 보다 균일한 구조를 보여주었으며, 이는 Ni을 산으로 녹여 내고 얻은 YSZ 뼈대의 미세구조를 비교한 결과 같은 경향임을 알 수 있었다. 10N의 복합체는 YSZ 뼈대가 가늘고 균일하게 분포되어 있으나, 10C 복합체의 경우 큰 기공과 작은 폐기공, 커다란 Ni 입자, 굵고 불균일한 YSZ 뼈대로 이루어진 불균일한 미세구조를 나타내고 있다. 이런 현상의 차이는 1200°C에서 하소한 복합분말의 Ni/YSZ 복합체에서는 적게 나타났다. 10N의 복합체 경우 기공의 크기가 커지고 YSZ 뼈대도 두꺼워짐을 볼 수 있다. 이는 10N의 경우 1200°C 열처리로 복합분말의 입자가 커져 YSZ 뼈대가 좀 더 굵어지며, 기공의 크기도 커진 것을 볼 수 있었다. 10C의 경우는 Ni/YSZ의 불균일한 미세구조로 보아 복합 분말이 균일하지 않음을 알 수 있다. 이는 NiCO₃의 분해로 인하여 생기는 NiO 분말은 미세하여 응집이 쉽게 일어나

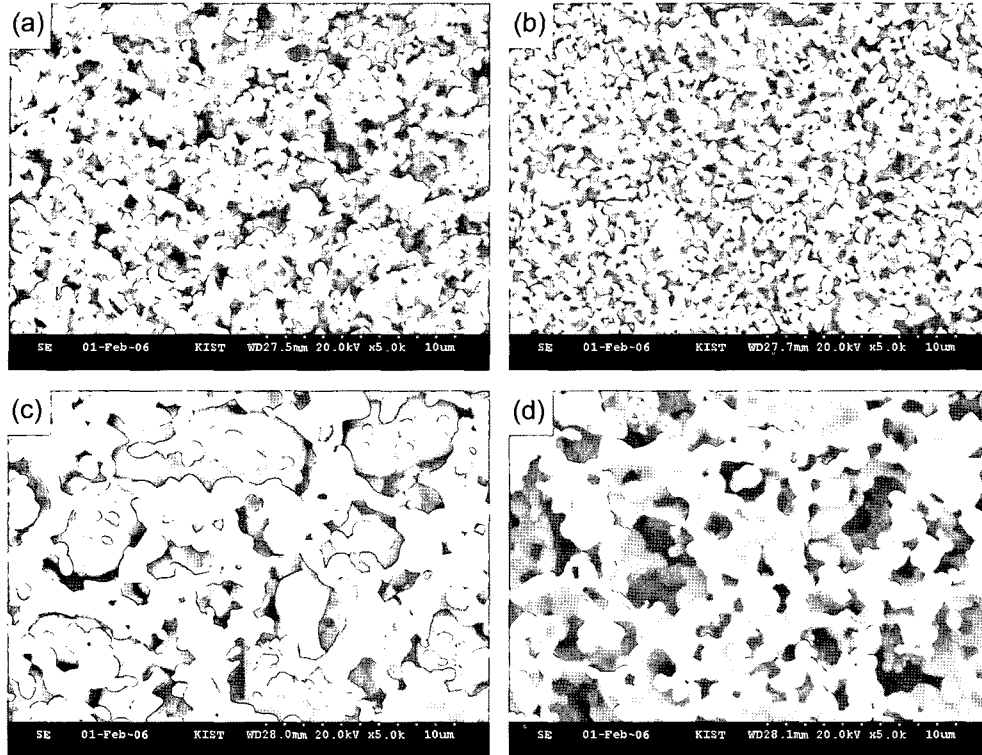


Fig. 2. SEM micrographs of Ni/YSZ cermets and YSZ network prepared from various NiO/YSZ composite powders calcined at 800°C/2 h: (a) as reduced of 10N, (b) acid-etched a, (c) as reduced 10C, and (d) acid-etched c.

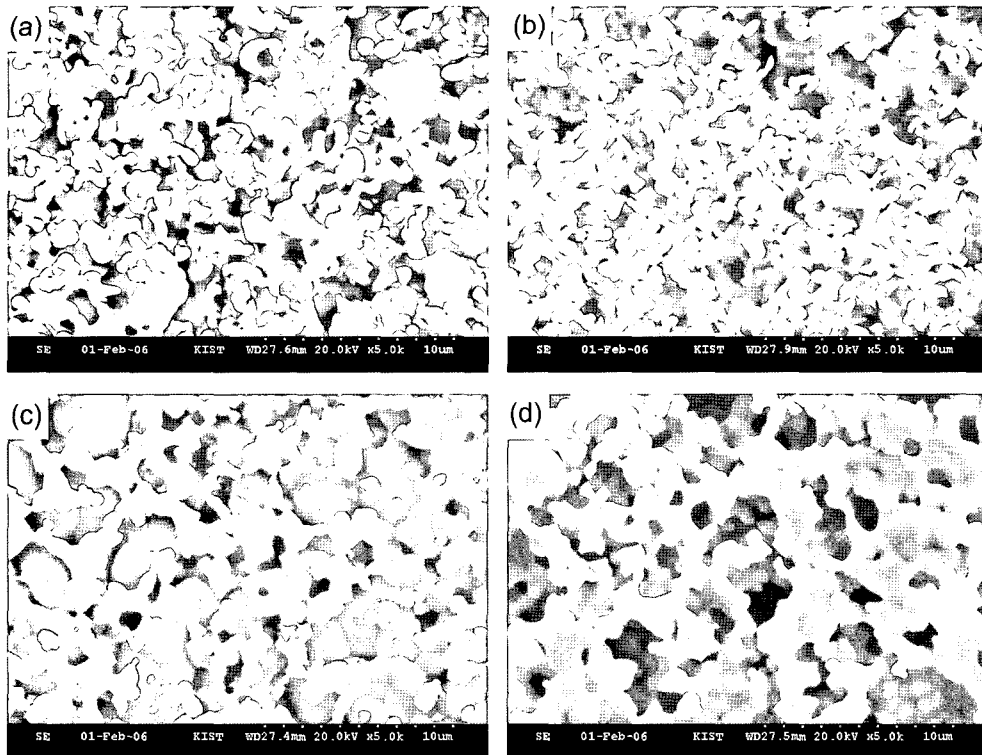


Fig. 3. SEM micrographs of Ni/YSZ cermets and YSZ network prepared from various NiO/YSZ composite powders calcined at 1200°C/2 h: (a) as reduced of 10N, (b) acid-etched a, (c) as reduced 10C, and (d) acid-etched c.

균일한 복합분말을 형성하기 어렵고, 따라서 소결시 불균일한 복합체를 만드는 것으로 보인다. 1200°C 하소한 분말의 복합체가 800°C의 것보다 좀 덜 불균일한 것은, 1200°C에서 하소한 복합분말의 입자가 크게 성장하여, 소결 속도의 차이가 적어져, 불균일성이 줄어든 것으로 보인다. 이들 결과로부터 70 wt%의 NiO를 NiCO₃만을 사용할 경우

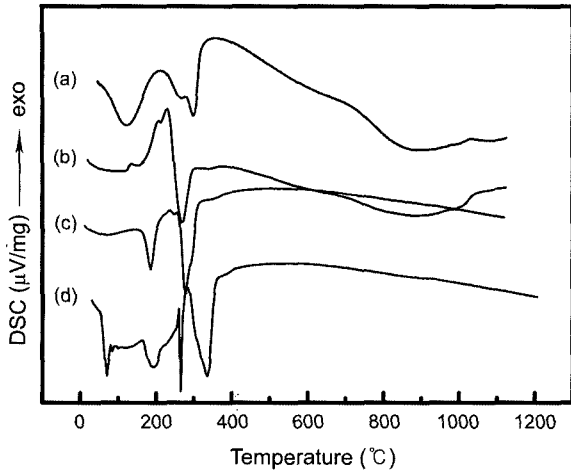


Fig. 4. TG/DSC curves of various dried NiO/YSZ powders heated at a heating rate of 10°C/min in air: (a) NiCO₃, (b) 1N9C, (c) 4N6C, and (d) NiNO₃.

균일한 복합분말을 얻을 수 없으며, NiNO₃만을 사용할 경우 Ni 입자가 커지고, YSZ 뼈대가 가는 점외에도 건조가 힘들고, 또한 하소시 질산기 분해에 의한 공해 발생의 문제점이 있는 것으로 나타났다. 이들 두 전구체가 염기성과 산성을 나타냄으로 산-알카리의 화학 반응을 이용할 수 있는 가능성을 보기 위하여 이들의 DSC를 Fig. 4에 비교하였다. NiCO₃와 NiNO₃를 혼합한 분말의 DSC 곡선 (b)와 (c)는 10N(a)과 10C(d)의 DSC 곡선들과는 다르며, 또한 분해 온도가 낮아짐을 볼 수 있다. 이는 단순히 물리적으로 혼합되어 있는 것이 아니라, 이들 사이에 화학반응이 일어났음을 나타내는 것이다. 따라서 NiCO₃와 NiNO₃를 혼합하여 NiO의 전구체로 사용하면 굵은 YSZ 뼈대와 균일한 미세구조를 얻을 수 있을 것이라 사료되어, 1N9C와 4N6C의 복합분말을 제조하였다. 이들 Ni/YSZ 복합체와 YSZ 뼈대의 미세구조를 Figs. 5, 6에 비교하였다. 이들 복합체는 10N과 10C와는 달리 균일한 구조를 나타내는 것을 볼 수 있는데, 4N6C는 NiNO₃가 많이 첨가된 만큼 10N과 비슷한 구조를 가지는 것을 볼 수 있는 반면, 1N9C는 YSZ 뼈대가 굵은 것이 10C의 경우와 비슷하며, 소량의 NiNO₃가 응집과 NiO의 빠른 성장을 억제하여 미세구조는 10C와는 달리 균일하게 이루어져 있음을 볼 수 있다.

이들 시편들의 밀도로부터 계산한 기공율은 NiNO₃ 분말을 많이 사용한 4N6C의 기공률이 800°C 하소한 분말의 경

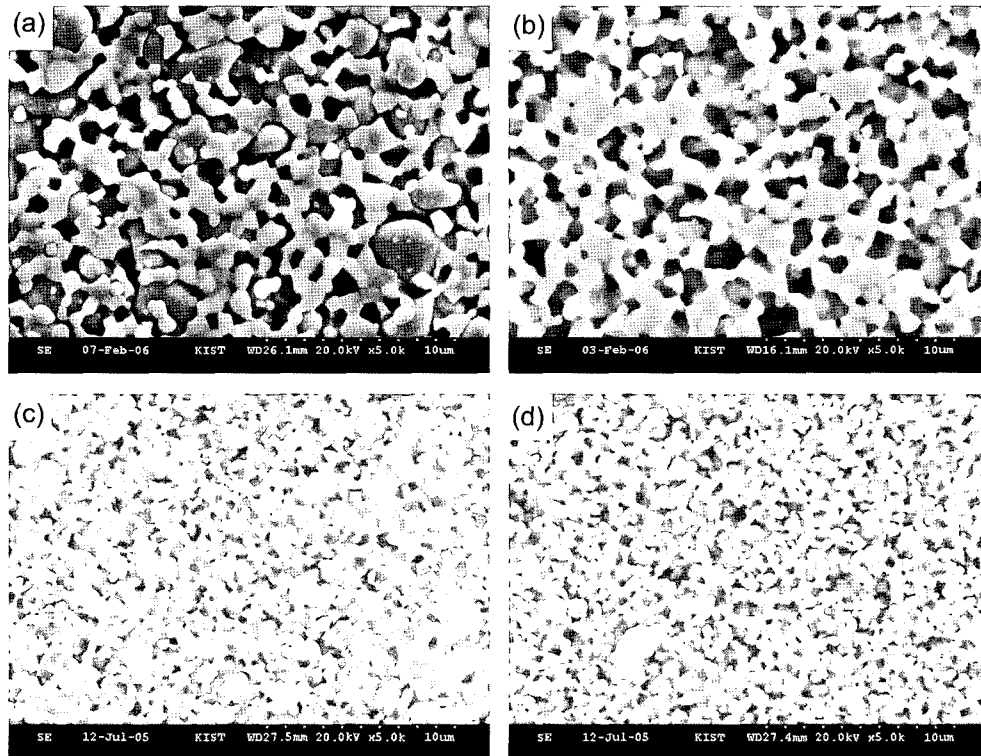


Fig. 5. SEM micrographs of Ni/YSZ cermets and YSZ network prepared from various NiO/YSZ composite powders calcined at 800°C/2 h: (a) as reduced of 1N9C, (b) acid-etched a, (c) as reduced 4N6C, and (d) acid-etched c.

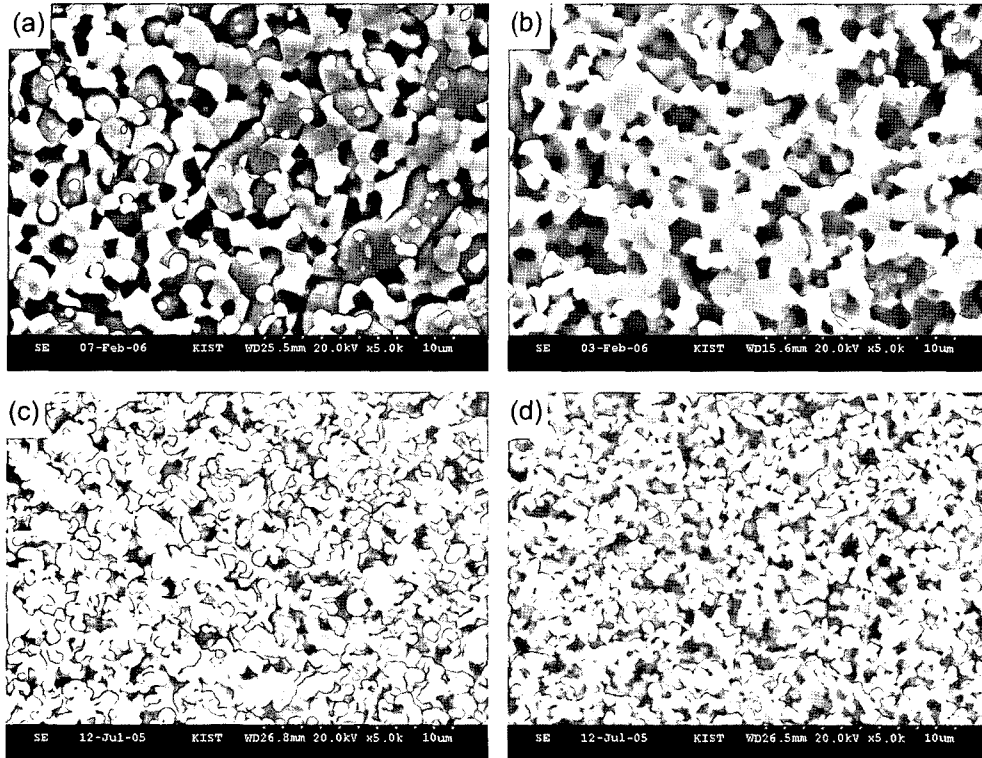


Fig. 6. SEM micrographs of Ni/YSZ cermets and YSZ network prepared from various NiO/YSZ composite powders calcined at 1200°C/2 h: (a) as reduced of 1N9C, (b) acid-etched a, (c) as reduced 4N6C, and (d) acid-etched c.

우는 28%, 1200°C 하소한 분말의 경우는 32%를 나타내고, NiNO₃가 적은 1N9C의 경우는 800°C, 1200°C의 경우 모두 ~19%를 나타내었으며, 이는 SEM 사진과도 일치함을 알 수 있었다. 10N과 4N6C의 시편은 힘을 가하면 쉽게 부러지는데, 이는 YSZ 뼈대가 가늘고, 약하게 연결되어 있기 때문이다. 그러나 10C와 1N9C의 경우는 부러뜨리기가 힘든데, 이는 YSZ 뼈대가 굵기 때문인 것으로 사료된다. 또한 1200°C 하소한 분말의 소결체가 800°C 하소한 분말의 소결체보다 높은 기공율을 보여 주는 것은 NiO/YSZ 복합 분말의 입자가 커서 소결이 잘 이루어지지 않은데 기인하는 것으로, 30~40%의 기공율이 요구되는 Ni/YSZ 복합체 제조시 기공원으로 고분자나 탄소를 사용하는 대신 입도가 큰 분말을 사용할 수 있음을 보여 주는 결과이다.

4%H₂/Ar 4-단자법으로 측정된 Ni/YSZ 복합체의 전기전도도를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 음극의 전기전도도는 실제 연료전지의 작동 온도인 ~1000°C에서 1000 S/cm 이상의 값이 요구되어 지고 있다. NiNO₃와 NiCO₃로부터 생성되는 NiO의 몰 비를 1:9(1N9C)와 4:6(4N6C)로 하여 NiO/YSZ 복합 분말을 제조하여, Ni/YSZ 음극을 제조한 경우가 1000°C에서의 전기전도도가 >1500 S/cm로 NiO의 전구체로 NiNO₃(680 S/cm)나 NiCO₃(920 S/cm)만 사용한 경우보다 크게 향상된 것을 볼 수 있었다. 1N9C의 복합체는 전기전도도 값이 18800 S/cm로 높은 것을 볼

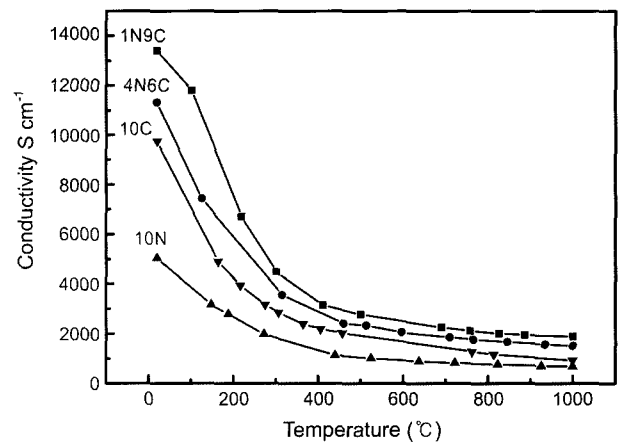


Fig. 7. Electrical conductivities of various Ni/YSZ cermets in 4%H₂/Ar prepared from NiO/YSZ composite powders calcined at 1200°C/2 h.

수 있었다. 이는 SEM 사진에서 본 것처럼 Ni/YSZ 복합체의 미세구조의 균일도가 전기전도도에 영향을 미침을 입증하는 것이다.

4. 결 론

NiO/YSZ 복합 분말(70 wt% NiO) 제조시 NiO의 전구체

로 산성계 NiNO₃와 염기성계 NiCO₃를 볼 밀링으로 혼합하여 이들 사이의 산-알칼리 화학 반응을 유도시켜, 균일한 Ni/YSZ 복합체를 제조하고자 하였다. NiNO₃와 NiCO₃로부터 생성되는 NiO의 몰 비를 1:9(IN9C)와 4:6(4N6C)인 NiO/YSZ 복합 분말을 제조하여, Ni/YSZ 음극을 제조한 경우 1000°C에서의 전기전도도가 >1500 S/cm로 NiO의 전구체로 NiNO₃나 NiCO₃만 사용한 경우 보다 크게 향상된 것을 관측하였다. IN9C의 경우는 YSZ 뼈대가 굵고 균일하며 높은 취급강도를 나타내었다. 1200°C에서 하소한 복합분말의 복합체가 800°C에서 하소한 분말의 복합체 보다 높은 기공율을 나타내었으며 4N6C의 경우는 기공율이 32%이었다.

위의 결과로부터 NiO의 전구체의 조합을 변화하여, 단순한 기계적 혼합 공정으로 균일한 미세구조와 높은 기공율과 전기전도도를 줄 수 있는 균일한 복합분말을 제조할 수 있음을 알 수 있었으며, 이러한 전략은 다른 복합분말 제조에 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

Acknowledgment

본 연구는 에너지관리공단의 선행연구사업과 한국과학기술연구원의 기관고유사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. P. Jiang and S. H. Chan, "A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Sci.*, **39** 4405-39 (2004).
2. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Eng. A*, **362** 228-39 (2003).
3. R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin, "Influence of Porous Composite Microstructure on the Processing and Properties of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *Solid State Ionics*, **166** 251-59 (2004).
4. K. V. Jensen, S. Primdahl, I. Chorkendorff, and M. Mogensen, "Microstructural and Chemical Changes at the Ni/YSZ Interface," *Solid State Ionics*, **144** 197-209 (2004).
5. 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).
6. 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** 2963-67 (2003).
7. M. Marinsek, K. Zupan, and J. Maeek, "Ni-YSZ Cermet Anodes Prepared by Citrate/Nitrate Combustion Synthesis," *J. Power Sources*, **106** 178-88 (2002).
8. S. H. Jo, J. H. Kim, and D. K. Kim, "Synthesis of Nanocrystalline Ceria for IT-SOFC by Glycine Nitrate Combustion Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [12] 821-26 (2005).
9. Y. Okawa and Y. Hirata, "Sinterability, Microstructure and Electrical Properties of Ni/Sm-Doped Ceria Cermet Process with Nanometer-Sized Particles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** 473-80 (2005).
10. P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, and C. Moure, "Processing and Characterization of a Fine Nickel Oxide/Zirconia/Composite Prepared by Polymeric Complex Solution Synthesis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 2125-33 (2003).
11. Y. Li, Y. Xie, J. Gong, Y. Chen, and Z. Zhang, "Preparation of Ni/YSZ Materials for SOFC Anodes by Buffer-Solution Method," *Mater. Sci. Eng.*, **B86** 119-22 (2001).
12. D. Simwonis, A. Naoumidis, F. J. Dias, J. Linke, and A. Moropoulou, "Material Characterization in Support of the Development of Anode Substrate for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Res.*, **12** 1508-18 (1997).
13. J.-H. Lee, J.-W. Heo, D.-S. Lee, J. Kim, G.-H. Kim, H.-W. Lee, H. S. Song, and J.-H. Moon, "The Impact of Anode Microstructure on the Power Generating Characteristics of SOFC," *Solid State Ionics*, **158** 225-32 (2003).
14. T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito, and K. I. Nogi, "Morphology Control of Ni-YSZ Cermet Anode for Lower Temperature Operation of SOFC," *J. Power Sources*, **125** 17-21 (2004).
15. Y. Yin, W. Zhu, C. Xia, and G. Meng, "Gel-Cast NiO-SDC Composites as Anodes for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **132** 36-41 (2004).