

## Synthesis of Ni-YSZ cermets for SOFC by glycine nitrate process

Taesuk Lee, Jung-Hoon Ko\* and Bokhee Kim\*<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

\*Department of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University, Jeonbuk 561-756, Korea

(Received October 21, 2010)

(Revised December 1, 2010)

(Accepted December 10, 2010)

**Abstract** Ni-YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) composite powders for SOFC were fabricated by glycine nitrate process.  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and glycine were chosen as the starting materials. The structural properties of the sintered Ni-YSZ cermets have been investigated with respect to the volume contents of Ni. A porous microstructure consisting of homogeneously distributed Ni and YSZ phases together with well-connected grains was observed. The sintered Ni-YSZ cermets showed a porous microstructure consists of homogeneously distributed Ni and YSZ phases and the grains were well-connected. It was found that the open porosity is sensitive to the volume content of Ni. The Ni-YSZ cermet containing 35 vol% Ni seems to be suitable for the electrode material of SOFC since it provides sufficient open porosity higher than 30 %.

**Key words** Ni-YSZ, SOFC, powder synthesis, glycine nitrate process

## Glycine nitrate process에 의한 SOFC용 Ni-YSZ cermets 제조

이태석, 고정훈\*, 김복희\*<sup>†</sup>

한국해양대학교 재료공학과, 부산, 137-791

\*전북대학교 수소연료전지 특성화대학원, 전주, 561-756

(2010년 10월 21일 접수)

(2010년 12월 1일 심사완료)

(2010년 12월 10일 게재확정)

**요약** SOFC용 Ni-YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) composite powders를 glycine nitrate process를 이용하여 만들었다.  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 glycine을 출발원료로 하였으며 Ni의 부피비를 변화시켜 각기 그들의 소결 및 환원 특성을 알아보았다. Ni과 YSZ 상들이 상호 연결된 균질하게 분포된 다공성 미세구조를 관찰 할 수 있었으며 Ni의 첨가량에 따라 기공률이 민감하게 변화함을 알 수 있었다. 35 vol% 이상의 Ni 를 함유한 Ni-YSZ cermet가 SOFC용 전극재료로 사용되는데 필요한 30 % 이상의 공극을 갖는 조성임을 알 수 있었다.

### 1. 서론

환경문제를 개선할 수 있는 차세대 대체에너지원인 연료전지(fuel cell)는 연료가 가진 화학에너지를 직접 전기 에너지로 변환시키는 전기·화학반응을 이용한 발전방식이다. 그 종류로는 사용되는 전해질에 따라 고체 산화물 연료전지, 알카리 연료전지, 인산형 연료전지, 용융탄산염

연료전지, 고분자 연료전지 등으로 나뉘며 이 중 고체 산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 고온에서 작동함으로 인해 효율이 높고 귀금속 촉매가 필요 없고 메탄, 프로판과 같은 탄화 수소계 연료를 직접 사용할 수 있어서 3세대 연료전지로 주목받고 있다[1].

고체 산화물 연료전지는 전해질, 음극, 양극, 연결재, 밀봉재 등으로 이루어져 있는데 음극의 재료로 Ni-YSZ cermet가 주로 쓰이고 있다. 전해질의 재료로 주로 쓰이고 있는 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)를 음극에도 사용하는 이유는 고체 산화물 연료전지는 모두 세라믹으로 구성되어 있어서 열팽창계수의 영향이 절대적이기 때문

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-63-270-2380

Fax: +82-63-270-2386

E-mail: kimbh@jbnub.ac.kr

이다[2]. 따라서 전해질과 비슷한 열팽창계수를 갖는 음극의 특성이 요구되므로 고온의 환원분위기에서도 YSZ이 안정하고 촉매 특성이 우수한 Ni를 첨가해 음극을 형성하게 된다. 또한 YSZ/Ni/Gas 삼상계면을 음극층 전체에 입체적으로 형성하여 음극의 전기·화학적 성능을 향상시키는 것이 중요한데 이를 위해 미세하고 균일한 크기의 분말의 합성이 요구된다[3]. 음극의 전기 전도도는 시편의 상들의 크기와 분포, 기공률 등의 영향을 크게 받는데 따라서 Ni이 고루 분포하여 연결되면서도 YSZ에 의해 Ni의 입성장을 막을 수 있는 구조로 이루어져야 한다[4-7].

따라서 본 연구에서는 음극에 Ni이 고르게 분포하면서 적당한 공극을 갖는 구조를 만들기 위하여 GNP (glycine nitrate process)를 이용해 나노 크기의 미세하고 크기가 균일한 Ni-YSZ 분말을 제조하였으며 소결체에 대한 환원소성을 통해 Ni-YSZ cermet를 제조하여 그 특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Glycine nitrate process에 의한 분말의 합성 및 특성평가

본 연구에서는 연료극의 조성을  $x\text{vol}\% \text{Ni}-(100-x)\text{vol}\% \text{YSZ}$  ( $x = 30, 40, 50, 60, 70$ )로 선정하였으며, 출발물질로 지르코니아원으로는  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99%, Kanto), 치환원소인 이트리아원으로는  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Aldrich), 니켈원으로는  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, High Purity Chemicals)를 선정하였고 연소를 위해 글리신 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ , 99% Showa)을 양이온 몰수의 2배만큼 넣은 후 증류수에 용해하여 수용액으로 제조하였다. 제조한 용액을 글리신의 순간연소에 의해 NiO-YSZ 분

말로 제조한 다음 3 mm와 5 mm 지르코니아볼을 이용하여 48시간 동안 볼밀로 분쇄하였다. 분쇄 후 건조기에서 건조된 분말의 결정상을 XRD(Rigaku, Dmax 2500)를 이용하여 20~80° 범위에서 4°/min의 scan speed로  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )를 이용하여 분석하였다. 합성된 분말의 크기와 형상을 SEM(Jeol, JSM-6400)과 FE-SEM(Hitachi, S-4700)으로 관찰하였다.

본 실험의 전반적인 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 시편의 제조 및 미세구조 분석

음극에 충분한 기공을 형성시키기 위하여 합성된 분말에 PVA를 16 wt% 첨가하여 60°C에서 12시간 건조하였다. 건조 분말을 유발로 분쇄 한 후 길이 30 mm와 폭 4 mm의 바(bar) 형상으로 800 kg/cm<sup>2</sup> 압력을 가하여 일축가압성형 하였다. 성형체는 승온 속도 3°C/min으로 600°C까지 가열하였고 30분 유지하여 PVA를 제거한 다음, 승온 속도 5°C/min으로 1300, 1350 및 1400°C로 가열하였으며 각 최고 온도에서 4시간 유지하여 NiO-YSZ 소결체를 제조하였다. 소결된 NiO-YSZ는 질소가스 100 cc/min과 수소가스 60 cc/min의 혼합가스 분위기에서 승온 속도 5°C/min로 1000°C까지 가열하고 2시간 유지하여 Ni-YSZ cermet을 제조하였다. 시편의 미세구조 및 성분분석은 SEM-EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용해 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성분말의 물성분석

GNP로 합성한 NiO-YSZ 분말의 결정상을 조사하기 위해 XRD 분석을 하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다.

결정립의 성장을 최대한 억제하기 위해 합성 후 열처리를 하지 않았으며 10~80° 범위에서 XRD분석을 하였다. Fig. 2에서 30~40 vol% Ni-YSZ는 NiO상과 YSZ상만이 존재함을 알 수 있었다. 그러나 50~70 vol% Ni-YSZ에서는 제 3상인 Ni상이 나타나고 있다. Ni의 조성비가 높은 시료에서 Ni상이 검출되었는데, 이는 분말의 합성 시 연소과정에서 산소의 공급이 원활히 되지 않아 생긴 것으로 추정할 수 있다. GNP로 분말을 합성할 때에는 극히 짧은 시간의 연소에 의해 분말의 합성이 이루어지므로 이때 전체 시료에 대한 Ni의 조성비가 적은 시료의 경우, Ni가 공기중 산소와 충분히 반응하여 NiO상을 형성하는 반면에 Ni의 조성비가 일정 수준을 넘어선 경우에는 연소 반응 중에 Ni가 모두 다 공기 중의 산소와 반응하지 못해서 NiO상을 형성하지 못하고 Ni상

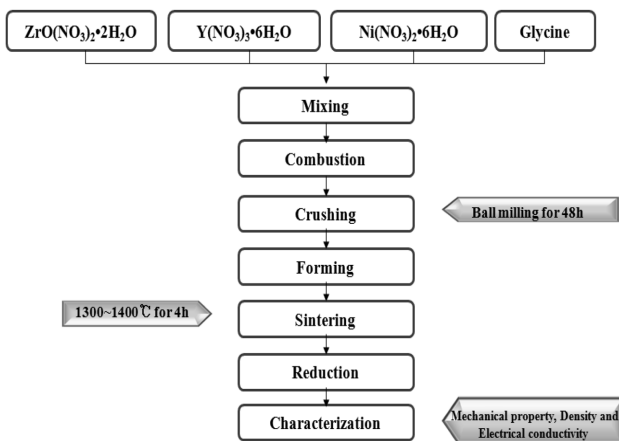


Fig. 1. Schematic diagram of Ni-YSZ preparation by GNP.

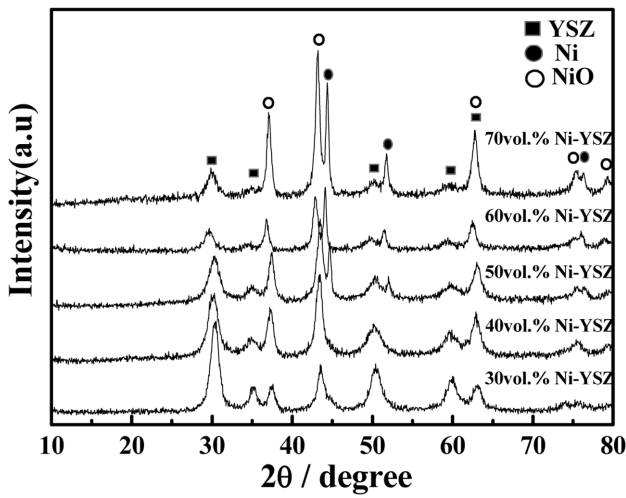


Fig. 2. XRD patterns of as-synthesized powders with different amounts of Ni.

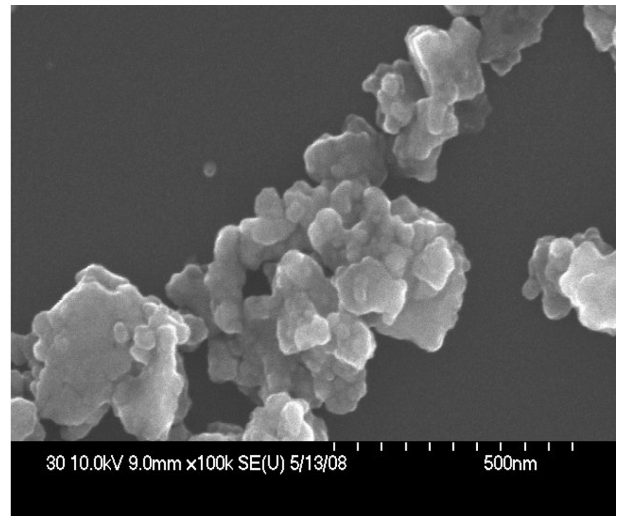


Fig. 3. FE-SEM micrograph of as-synthesized 30 vol.% Ni-YSZ powders.

을 생성한다고 추정된다.

분말의 형상을 관찰하기 위하여 FE-SEM으로 분석한 결과 Fig. 3과 같이 분말의 형상은 용액합성의 전형적인 결과인 미세한 1차입자가 sub-micron 크기의 응집체를 이루고 있음을 알 수 있다.

### 3.2. 소결 후 환원한 시편의 미세구조 분석

30 및 70 vol% Ni-YSZ 조성의 소결체를 다시 1000°C에서 환원시켜 제조한 Ni-YSZ cermet 시편들의 미세구조

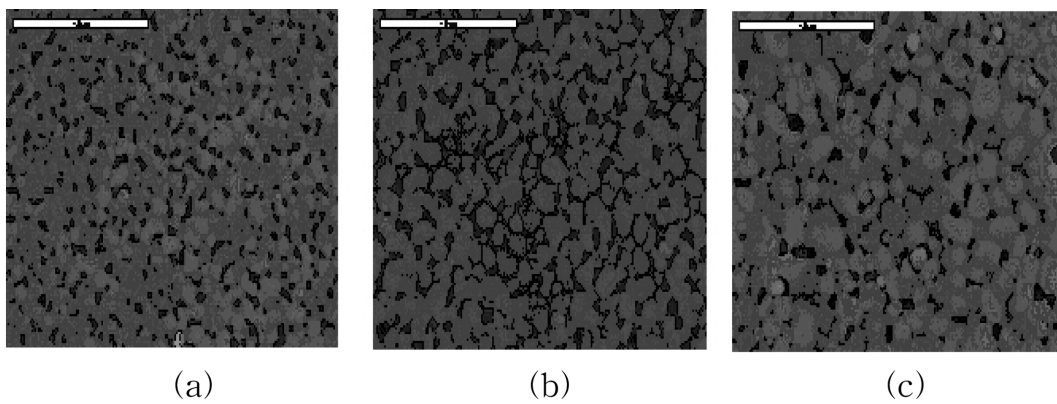


Fig. 4. SEM micrographs of 30 vol% Ni-YSZ cermets sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C and (c) 1400°C, and reduced at 1000°C (Scale bars: 5 μm).

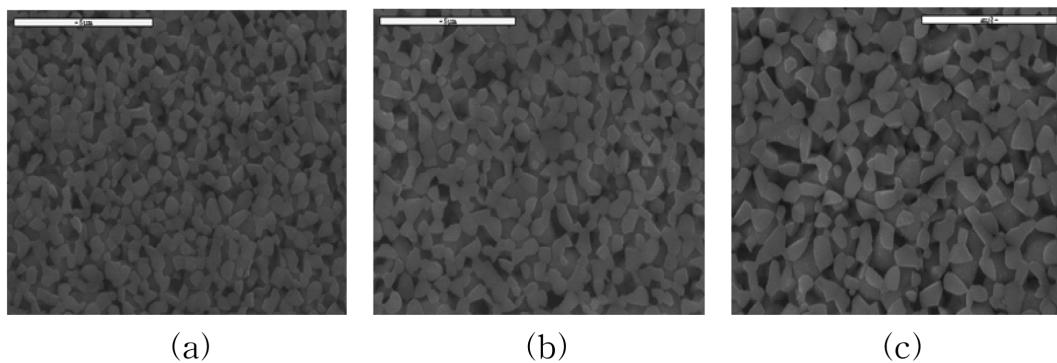


Fig. 5. SEM micrographs of 70 vol% Ni-YSZ cermets sintered at (a) 1300°C, (b) 1350°C and (c) 1400°C, and reduced at 1000°C (Scale bars: 5 μm).

조를 Fig. 4와 5에 나타내었다.

Fig. 4(a), (b), (c)는 각각 1300, 1350, 1400°C에서 소결 한 후 환원된 30 vol% Ni-YSZ cermet 사진으로 pore가 다른 조성에 비해 적은 것을 알 수 있다. 그것은 다른 조성에 비하여 Ni함량이 적기 때문이며 이는 다른 조성의 시료와 같은 양의 PVA를 첨가한다고 해도 수소 분위기 하 NiO에서 Ni로 환원될 때 산소가 빠져나가면서 생기는 기공(pore)이 다른 조성의 시편에 비해 적기 때문이라고 여겨진다. 또 소결온도에 따라서 기공의 분포가 1300°C에서 더 많이 분포하고 온도가 높을수록 그 분포가 감소함을 알 수 있는데, 이는 소결온도가 증가할수록 YSZ나 Ni의 치밀화와 입성장이 일어나고 있기 때문이며 이는 미세구조에서 확인할 수 있다.

Ni 함유량이 많은 70 vol% Ni-YSZ cermet 미세구조인 Fig. 5에서는 Ni 함유량이 적은 Fig. 4에 비해 기공

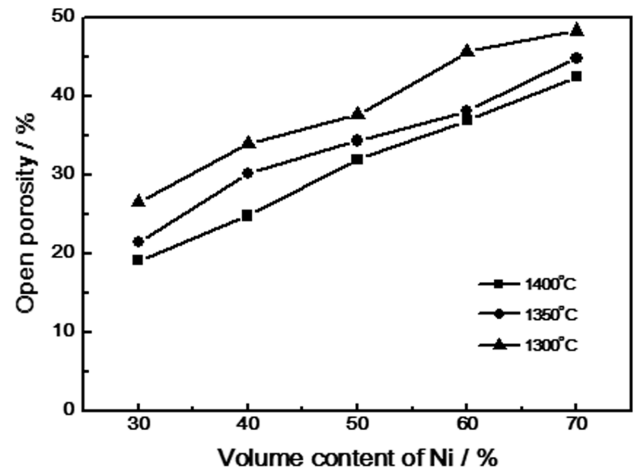


Fig. 6. Open porosity of Ni-YSZ cermets sintered at various temperatures for 4 h and reduced at 1000°C for 2 h with different amounts of Ni.

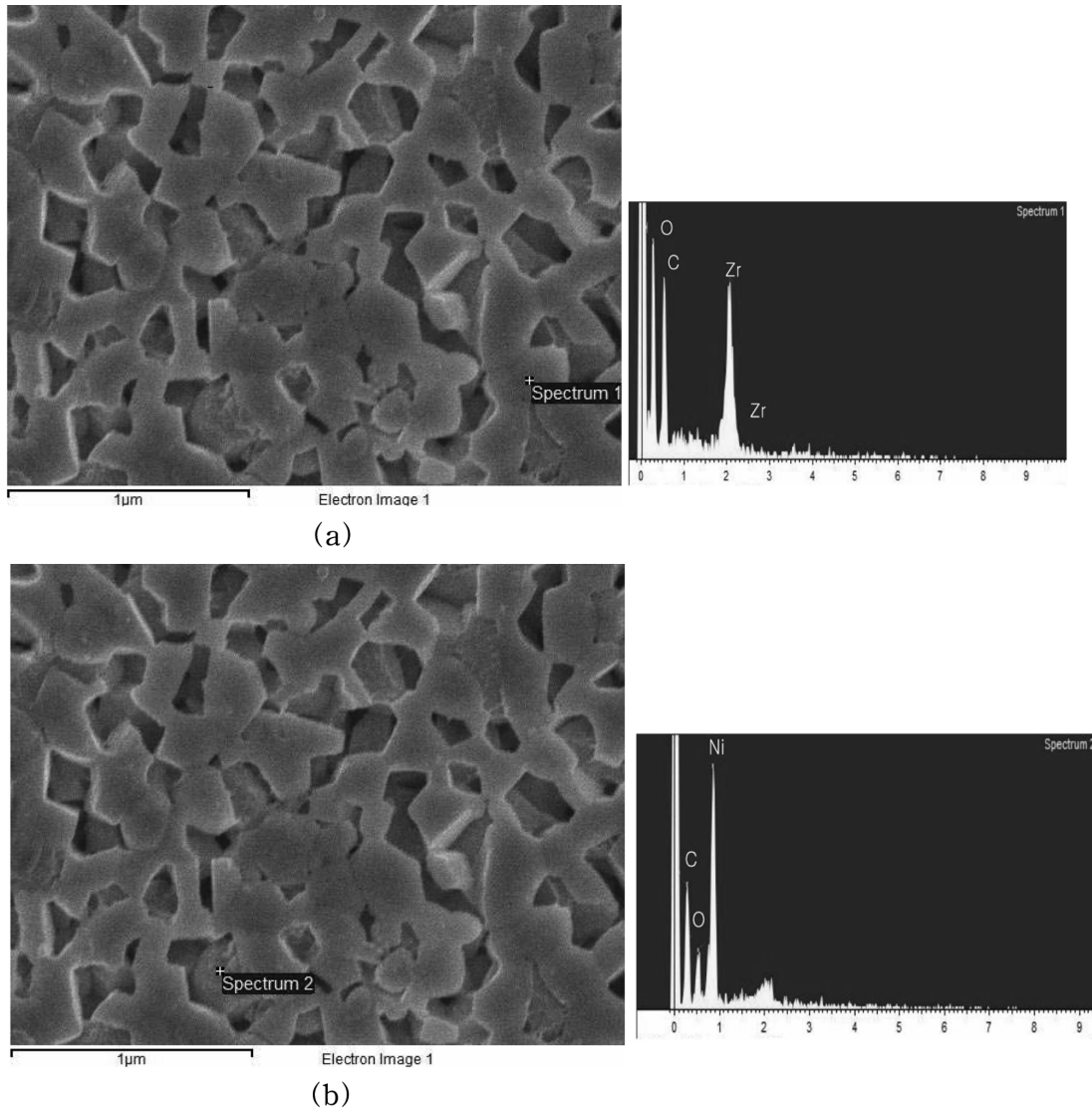


Fig. 7. FE-SEM and EDS analysis of the 50 vol% Ni-YSZ cermets sintered at 1350°C for 4 h and reduced at 1000°C for 2 h: EDS of (a) grain inside and (b) grain surface.

의 분포가 현저히 증가함을 알 수 있는데 이는 Ni함량이 증가함에 따라 소결시 NiO가 다량 분포하게 된 상태에서 환원에 의하여 산소의 이탈로 기공이 발생했기 때문으로 생각된다.

조성과 소결온도에 따라 기공의 분포가 변하는 것은 기공률을 측정함으로써 더 명확하게 설명될 수 있으므로 아르키메데스 법을 이용하여 시편의 기공율을 측정하였고 측정값을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그래프에서 Ni의 양이 증가할수록 기공률이 증가하고 소결온도가 높을수록 기공률이 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 SEM으로 관찰한 시편의 미세구조와 잘 일치한다.

고체 산화물 연료전지에서 음극에서 요구되는 특성 중에서 연료의 원활한 이동을 위해 30% 이상의 기공률이 필요한데, Fig. 6의 그래프는 요구 특성에 부합하는 조성 및 소결조건들을 보여주고 있다. 즉 1300°C에서 소성한 시편들은 소결온도가 낮아서 40 vol% 이상의 Ni-

YSZ조성부터 30% 기공률을 초과하고 있으나 1350°C 및 1400°C에서 소성한 시편들은 1300°C의 시편들에 비해서 낮은 기공률을 보여주고 있다. 이는 소결온도가 더 높아서 치밀화가 진행된 결과로 여겨진다. 1400°C에서 소성한 시편들은 높은 소결온도로 인하여 50 vol% 이상의 Ni-YSZ 조성부터 30% 이상의 기공률을 보여주고 있다.

음극의 구성에 있어서 Ni의 연결성이 좋아야 전기전도도가 증진된다[4-10]. 따라서 Ni의 연결성이 전기 전도에 있어서 중요한 요소로 작용하므로 시편을 FE-SEM으로 관찰하였다. Fig. 7은 1350°C에서 소결하한 후 1000°C에서 환원 처리한 50 vol% Ni-YSZ시편을 관찰한 사진이다. Grain내부와 그 표면으로 구성된 것을 알 수 있는데 이 둘의 조성차이를 알아보기 위해 EDS 분석을 하였다. Fig. 7(a)은 grain 내부를 point분석한 것으로 Zr이 검출되어 이 부분이 YSZ임을 알 수 있었다. Fig. 7(b)는 grain

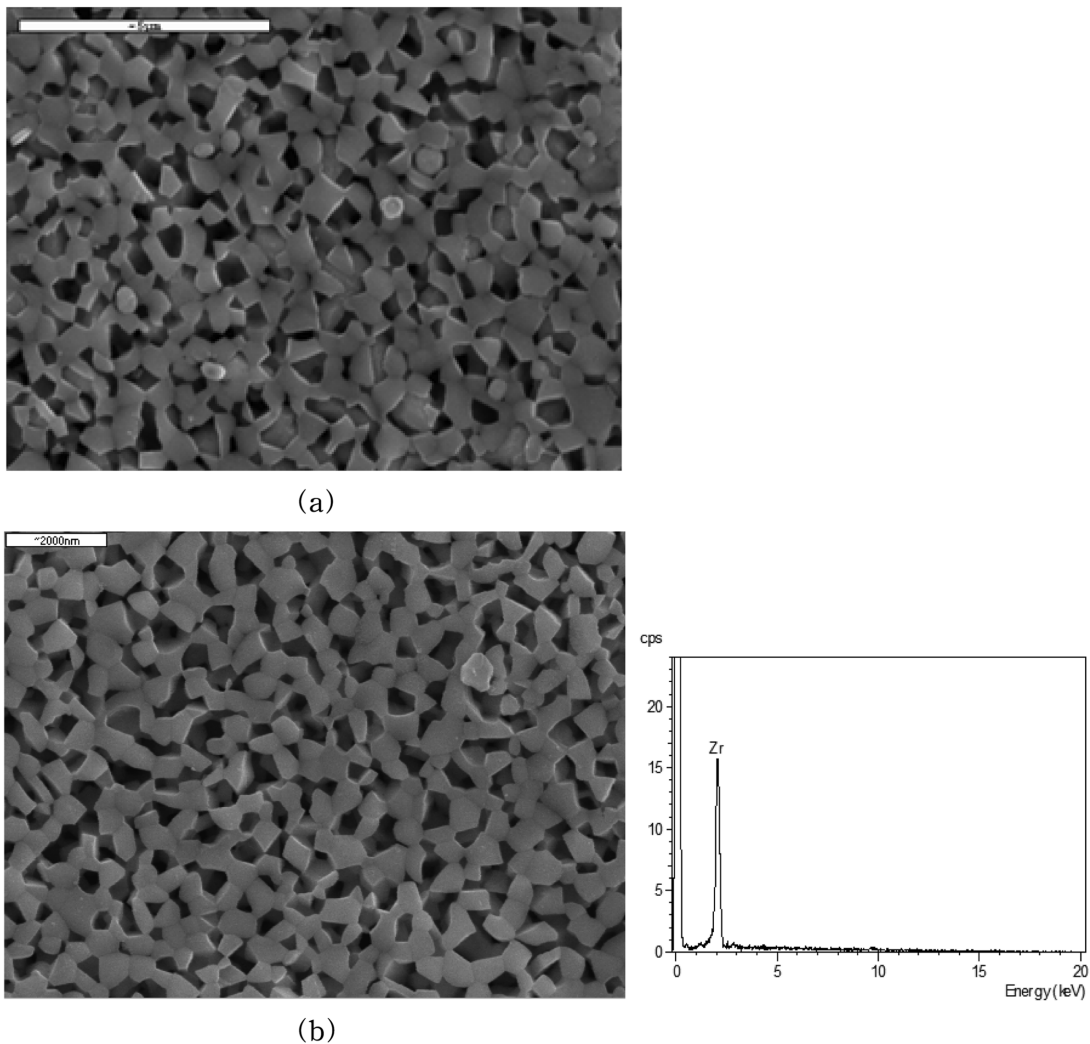


Fig. 8. SEM and EDS analysis of 50 vol% Ni-YSZ cermets sintered at 1350°C for 4 h and reduced at 1000°C for 2 h: (a) as-prepared surface, (b) chemically etched surface.

표면부분을 point 분석한 결과로 이 부분에서 Ni이 검출되었다. 이때 Ni의 연결구조가 어떻게 되어 있는지를 관찰하기 위해 Ni를 제거하고 YSZ만 남게 하여 처음의 시편과 비교하였다. Ni를 제거하기 위해 시편을 묽은 염산(30 wt% hydrochloric acid)에 넣어 24시간 동안 처리하여 다시 EDS 분석을 통해 Zr만이 남아있음을 Fig. 8. 에서 확인할 수 있었다. 묽은 염산으로 처리하기 전의 시편과 비교해 보면 기공의 분포가 증가하였음을 알 수 있고 전체적으로 3차원적으로 잘 연결된 효율적인 Ni 분포가 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

GNP 방법으로 Ni-YSZ 미분말을 합성하였으며 이를 이용하여 SOFC 전극용 Ni-YSZ 소결체를 제조하는 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

합성된 30~40 vol% Ni-YSZ 분말은 NiO상과 YSZ상만이 존재함을 알 수 있었으며 50~70 vol% Ni-YSZ에서는 제 3상인 Ni상이 나타났다. 이는 분말합성 시 극히 짧은 연소합성 시간으로 인해 Ni의 조성비가 높은(50 vol% 이상) 경우에는 Ni이 공기 중의 산소와 충분히 반응하지 못해서 Ni상이 함께 생성되었다.

고체 산화물 연료전지 음극에서 요구되는 특성 중 연료의 원활한 이동을 위해 30% 이상의 기공률이 필요한데 1300°C 소성 시 35 vol% 이상의 Ni 첨가, 1350°C 소성 시 40 vol% 이상의 Ni 첨가 및 1400°C 소성 시 50 vol% 이상의 Ni 첨가로 30% 이상의 기공률을 얻을 수 있었다. 또한 Ni-YSZ cermet 들의 표면 관찰결과 grain 표면에 Ni이 분포하였고 이들이 3차원적으로 균질하게 분포되어 있음을 확인 할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로

한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (KRF-2009-0070591).

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] N.Q. Minh and T. Takahashi, "Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier", New York (1995).
- [ 2 ] 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 (2004) 251.
- [ 3 ] K. Eguchi, Y. Kunisa, K. Adachi, M. Kayano, Kayano, K. Sekizawa and H. Arai, "An effect of anodic reaction on the current-voltage characteristics of solid oxide fuel cells", Chemistry Letters (1995) 963.
- [ 4 ] S. Prindahl and M. Mogensen, "(La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)(Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub>/YSZ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells", J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2827.
- [ 5 ] Y. Yin, W. Zhu, C. Xia and G. Meng, "Fabrication and performance of impregnated Ni anodes of solid oxide fuel cells", J. Power Sources 132 (2004) 36.
- [ 6 ] N.Q. Minh, "Ceramic fuel cells", J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563.
- [ 7 ] D.S. McLachlan, M. Blaszkievicz and R.E. Newnham, "Electrical resistivity of composites", J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 2187.
- [ 8 ] G. Matula, T. Jardiel, R. Jimenz and A. Varez, "Microstructure, mechanical and electrical properties of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells", Archives of Materials Sci. & Eng. 32 (2008) 21.
- [ 9 ] S.T. Aruna, M. Muthuraman and K.C. Patil, "Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells", Solid State Ionics 111 (1998) 45.
- [ 10 ] A.C. Mller, B. Pei, A. Weber and E. Ivers-Tiffe, "Properties of Ni/YSZ cermets depending on their microstructure", HTMC IUPAC (2000) 1.