

Preparation and properties of porous $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ ceramics

Bok-Hee Kim[†], Sang-Hee Kim* and Eun-Sil Choi

Hydrogen & Fuel Cell Research Center, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

*Division of Hydrogen and Fuel Cell Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 562-756, Korea

(Received February 8, 2011)

(Revised March 10, 2011)

(Accepted April 1, 2011)

Abstract $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ ceramics was investigated for the application to SOFC ceramic supporter with high porosity and mechanical strength. ZrO_2 powder was prepared by combustion method with glycine using the solution of $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolved into deionized water and calcination at 800°C . Porous $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ ceramics was prepared by sintering the mixture of prepared ZrO_2 powder, dolomite and carbon black at $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ for 1 h. The open porosity of the $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ ceramics sintered at 1300°C was over 30 % and increased linearly with the amount of carbon black. The crystal structure of $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ ceramics consisted of single cubic phase. The open pore of this ceramics was connected continuously and distributed well on the whole. This ceramics sintered at 1300°C showed the porosity from 32 to 55 % and mechanical strength from 90 MPa to 30 MPa with increasing the content of added carbon black.

Key words $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$, SOFC supporter, Open porosity, Mechanical strength, Porous ceramics

다공성 $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ 세라믹스의 제조 및 특성

김복희[†], 김상희*, 최은실

전북대학교 재료공학과, 수소연료전지연구센터, 전주, 561-756

*전북대학교 수소연료전지공학과, 전주, 561-756

(2011년 2월 8일 접수)

(2011년 3월 10일 심사완료)

(2011년 4월 1일 게재확정)

요약 다공성 $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ 세라믹스를 제조하고 기공률 및 기계적 강도를 측정하여 SOFC 세라믹 지지체로서 응용 가능성을 조사하였다. 출발물질로 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 선정하고 이를 이온 교환수에 용해하여 glycine을 첨가하여 glycine 연소법으로 ZrO_2 분말을 합성하고 800°C 에서 하소하여 ZrO_2 원으로 사용하였다. 합성한 ZrO_2 분말, dolomite, 그리고 pore former로 carbon black을 혼합하고 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 로 소성하여 다공성 $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ 세라믹스 소결체를 제조하였다. $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ 세라믹스의 결정상은 단일상의 cubic상이었다. 1300°C 에서 소성한 $(\text{Ca,Mg})_{0.15}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.7}$ 세라믹스 소결체는 carbon black의 양이 증가할수록 기공률이 32 %에서 55 %까지 증가하였으며 기계적 강도는 90 MPa로부터 30 MPa까지 감소하였다.

1. 서 론

다공성 세라믹스는 고온에서의 안정성, 우수한 기계적 강도 및 화학적 내부식성을 갖는 재료로서 각종 필터, 촉매담체, 생체재료 및 단열재 등에 오래 전부터 널리 응용되어 오고 있다[1, 2]. 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, 이하 SOFC라 약칭)는 대체로 다공성

음극을 지지체로 하여 개발되고 있으며 중온용 SOFC의 음극으로는 다공성 $\text{Ni-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (이하 Ni-SDC라 약칭)가 가장 널리 이용되고 있다[3-5]. 음극이 지지체가 되기 위해서는 연료가 흘러 들어갈 수 있는 일정 이상의 기공이 필요하고 일정한 두께로 기계적 강도를 가져야 하며 또한 전해질과의 열팽창율의 차가 적어야 한다[6]. 중온용 SOFC의 음극 지지체로 사용되고 있는 Ni-SDC는 값비싼 samarium과 cerium으로 이루어진 물질이고, 박막으로 제조되는 전해질이나 양극에 비하여 사용되는 양이 가장 많으므로 전체 비용 중에서 음극이 차지하는 비중이 매우 크다고 하겠다. 다공성 세라믹스를 개발하

[†]Corresponding author

Tel: +82-63-270-2380

Fax: +82-63-270-2386

E-mail: imbh@jbnu.ac.kr

여 SOFC 단전지의 지지체로 활용할 수 있다면 현재 널리 사용되고 있는 값비싼 Ni-SDC를 대체할 수 있게 되고 따라서 지지체로서 두꺼웠던 Ni-SDC를 박막화 함으로써 SOFC의 가격을 저하시킬 수 있게 된다.

일반적으로 고온에서 안정하고 기계적 강도가 높은 세라믹스 중에서 SOFC의 전해질이나 음극인 Ni-yttria stabilized zirconia(이하 Ni-YSZ라 약칭)의 조성 유사한 다공성 YSZ를 선택한다면 그것은 고온에서 작동이 요구되는 SOFC의 지지체로 매우 적합할 것으로 생각된다. SOFC에 사용되고 있는 지르코니아는 대부분 yttria로 안정화시킨 YSZ를 사용하고 있는데 본 연구에서는 지르코니아의 안정화제로 Y₂O₃가 아닌 CaO와 MgO를 함유하고 있는 dolomite를 선정하여 안정화 지르코니아를 제조하고자 하였으며 pore former로서 carbon black을 첨가하여 다공성 세라믹스를 제조하고 그 물리적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

다공성 세라믹스의 조성으로 (Ca,Mg)_{0.15}Zr_{0.7}O_{1.7}(이하 CMZ라 약칭)을 선정하고 이를 합성하기 위하여 출발물질로 ZrO₂원으로는 ZrO(NO₃)₂·2H₂O를, 그리고 CaO 및 MgO원으로는 dolomite를 이용하였다. 사용한 dolomite의 화학성분은 Table 1과 같으며 CaO와 MgO의 몰비는 0.98 : 1.00으로 거의 이론치에 가깝고 불순물로서 약간의 Al₂O₃, SiO₂ 및 Fe₂O₃를 함유하고 있다.

먼저 ZrO₂ 분말은 ZrO(NO₃)₂·2H₂O를 de-ionized water에 용해하고 glycine을 첨가하여 hot plate 위에서 혼합한 다음, 가열하는 연소법으로 합성하였다[7]. 합성된 ZrO₂ 분말을 800°C에서 2시간 하소하고 불밀에서 24시간 동안 분쇄하고 건조하여 제조하였다. CMZ 조성에 맞도록 준비된 ZrO₂ 분말, dolomite, pore former로서 carbon black(한국 카본블랙)을 칭량하여 불밀에 넣고 ethanol을 첨가하여 24시간 동안 혼합하고 건조하여 균질한 CMZ 조성의 혼합물을 얻었다. 건조된 혼합물을 500 kg/cm²의 압력으로 1축 가압 성형하여 지름 30 mm의 디스크와 4 × 4 × 30 mm의 바를 제조하고 5°C/min의 승온 속도로 1200~1400°C로 가열하고 1시간 유지하여 CMZ 소결체를 제조하였다.

합성한 ZrO₂ 분말과 CMZ 소결체의 결정상을 XRD (Rigaku D/MAX-111A)로 분석하였으며 소결체의 밀도

를 아르키메데스법으로 측정하였으며, 미세구조를 주사전자현미경(Hitachi S-4700)으로, 곡강도를 만능시험기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

연소법으로 합성한 ZrO₂ 분말의 X선 회절패턴은 Fig. 1과 같으며 단일상의 단사정으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 단일상이 합성된 것은 ZrO(NO₃)₂·2H₂O 수용액을 가열할 때에 일어나는 연소현상에 의하여 짧은 시간동안에 고온이 형성됨으로써 ZrO(NO₃)₂·2H₂O가 분해하여 ZrO₂가 생성한 것으로 판단된다[8]. 합성한 ZrO₂ 분말에 dolomite와 Fig. 2에 보이는 carbon black(< 50 nm)을 첨가하여 제조한 CMZ 소결체는 Fig. 3에 보이는 바와

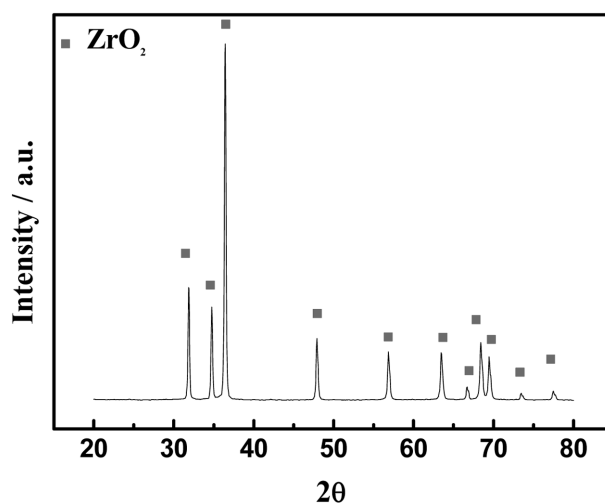


Fig. 1. XRD pattern of ZrO₂ powder synthesized by urea combustion method.

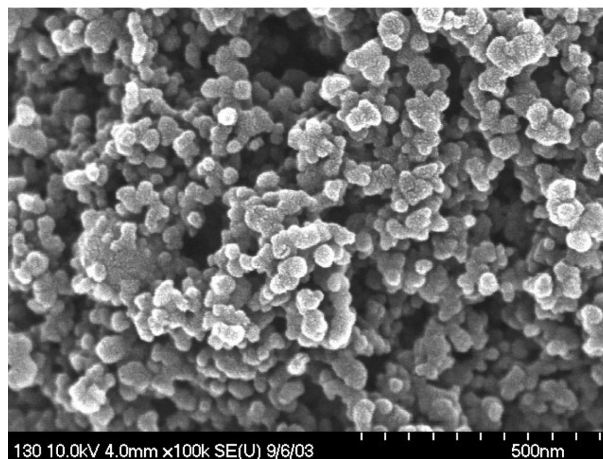


Fig. 2. SEM photograph of carbon black used as a pore former.

Table 1
Chemical compositions of dolomite

Chemical composition	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ig. loss
Weight percent (%)	32.5	23.8	0.2	1.1	0.2	41.2

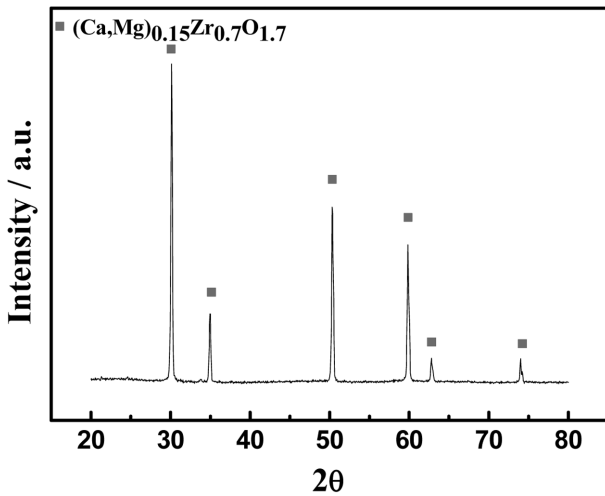


Fig. 3. XRD pattern of CMZ ceramics sintered at 1300°C.

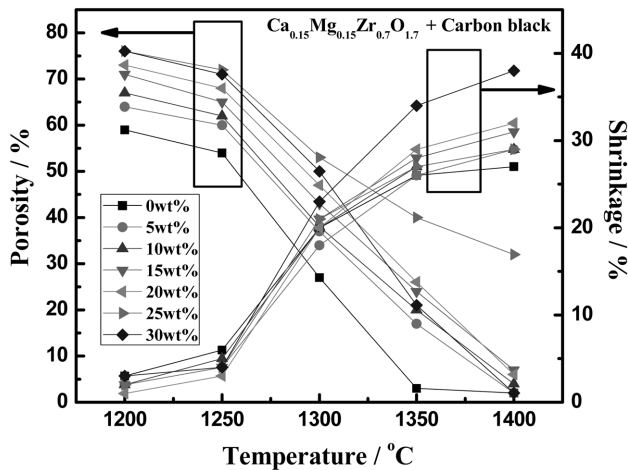


Fig. 4. Density and shrinkage of CMZ ceramics with carbon black sintered at various temperatures.

같이 입방정상을 보였는데, 그것은 dolomite의 주성분인 CaO 및 MgO가 ZrO₂에 고용되었기 때문이다.

Pore former로서 첨가한 carbon black의 양을 달리하여 1200~1400°C에 소성한 CMZ 소결체의 밀도와 수축율을 측정하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 carbon black의 양이 증가할수록 기공률은 증가하였으며 반대로 수축률은 감소하고 있음을 알 수 있다. 1200°C에서 소성한 CMZ 소결체는 59~76%의 기공률을 보였으며 1250°C에서 소성한 소결체는 기공률이 54~72%로 약간 감소하는 경향을 보였고 1300°C의 소성에서는 기공률이 27~53%로 기공률 감소 폭이 약간씩 커지고 있음을 알 수 있다. 1350°C 소성에서는 pore former를 첨가하지 않은 소결체는 기공률이 3% 정도로 급격히 감소하였으며 pore former를 첨가한 소결체는 17~40%까지의 기공률을 보였으나 1400°C 소성에서는 30 wt% carbon black 첨가 시편을 제외하고는 모두 7% 이하로

크게 낮아졌다.

이상의 결과로부터 pore former로서 carbon black을 첨가한 시편의 경우에는 carbon black이 산화함으로써 그 자리에 기공을 남기게 되어 carbon black 양이 증가할수록 기공률이 높아지는 것을 알 수 있었다. 그러나 소성온도가 1400°C로 높아지게 되면 기공률이 크게 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Fig. 2에 보인 carbon black의 SEM 사진에서 알 수 있는 것처럼 carbon black의 입자 크기가 약 50 nm 정도로 매우 적어서 carbon black이 산화할 때에 형성된 기공들의 크기가 작고 따라서 소성 온도가 높아지면 이들 기공들이 많이 소멸되어 치밀화가 진행하기 때문이라고 판단된다. 고온에서 CMZ 소결체의 기공률을 확보하기 위해서는 새로운 pore former의 개발이 필요할 것으로 예상된다.

Fig. 4의 기공률로부터 CMZ의 소성 온도가 1350°C 이상에서는 기공률이 급격히 감소함과 동시에 수축율이 커지고 1250°C 이하의 소성에서는 기공이 54% 이상으로 너무 커서 본 실험의 목적에 부적합한 것으로 판단되었다. 따라서 본 실험에서는 기공률로부터 1300°C가 CMZ의 소성 온도로서 적합할 것으로 판단하여 carbon black의 량을 변화시켜 1300°C에서 소결체를 제조하고 기공률과 곡강도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 기공률은 carbon black 량에 거의 비례하여 27%에서 53%까지 증가한 반면, 곡강도의 경우에는 5 wt%의 carbon black을 첨가한 시편에서부터 급격히 감소하지만, 15 wt%를 첨가한 시편까지는 더 이상의 커다란 강도의 변화를 보이지 않고 유사한 50 MPa 정도의 곡강도를 보여주고 있다. 그러나 15 wt% 이상의 carbon black을 첨가한 시편의 곡강도는 다시 더욱 크게 감소하는 것을 볼 수 있다.

1300°C에서 소성한 CMZ 소결체의 기공률과 곡강도로부터 15 wt%의 carbon black을 첨가하여 제조한 소결

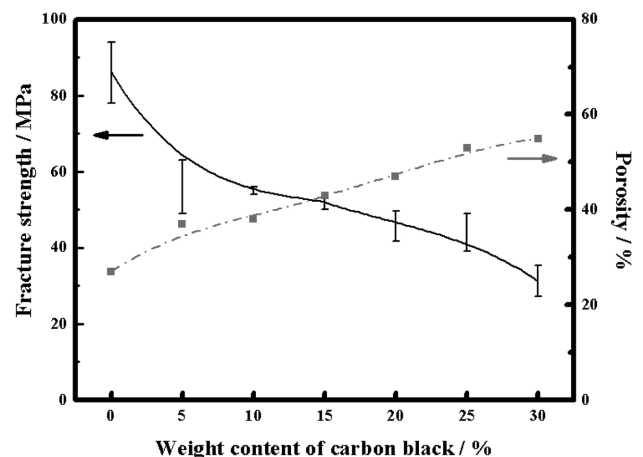


Fig. 5. Modulus of rupture of CMZ ceramics sintered at 1300°C.

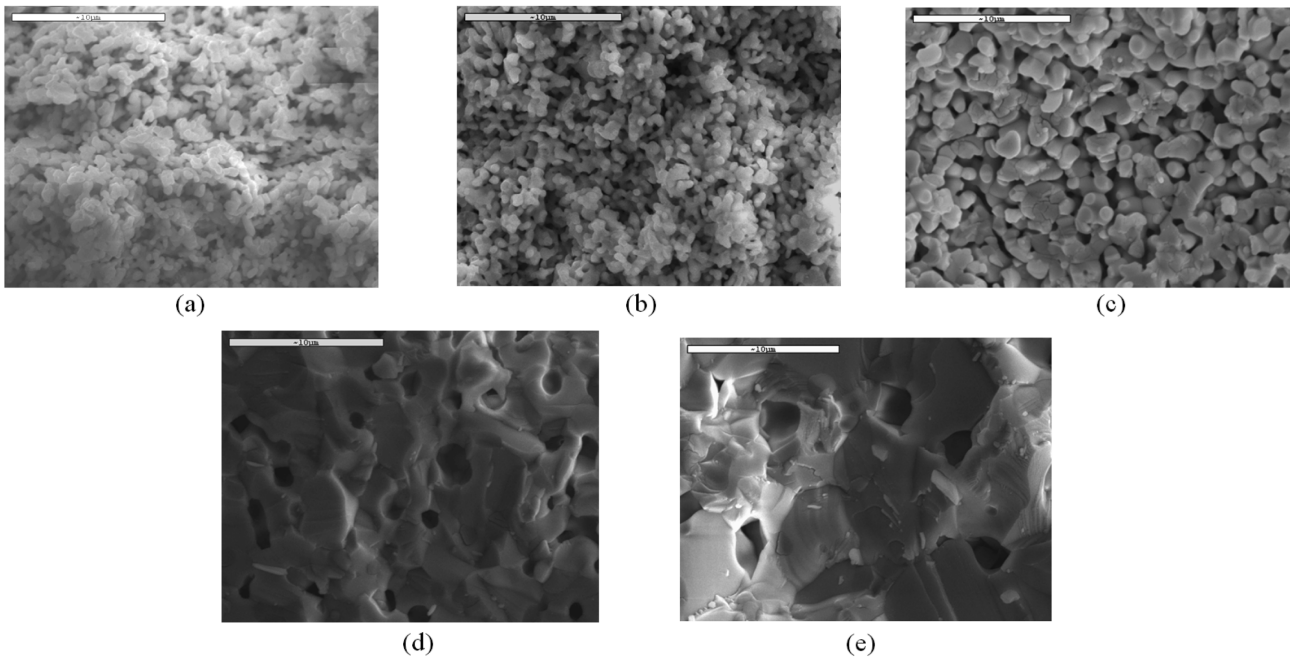


Fig. 6. SEM photographs of fractured surface of the specimens sintered at various temperatures. (a) 1200°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C, (e) 1400°C.

체가 43 %의 적절한 기공률과 50 MPa의 곡강도를 보이는 것을 확인할 수 있었으므로 소성 온도를 1200~1400°C로 하여 소결체를 제조하고 파단면의 미세구조사진을 Fig. 6에 보였다. 이들 미세구조로부터 1200°C에서 소성한 소결체는 neck의 성장이 적은 것으로 보아 소결이 많이 진행되지 않은 것을 알 수 있고 1250°C 소성에서는 neck이 성장하고 결정립도 성장하기 시작하였으며 1300°C 소성에서는 neck이 잘 발달한 것을 볼 수 있었고 형성된 기공도 폐기공이 아니고 개기공으로 이루어져 있으며 연속적으로 연결되어 있음을 알 수 있다. 1350°C 이상에서 소성한 CMZ 세라믹스는 모든 기공이 폐기공으로 이루어져 있으며 기공 수도 현저히 감소하였음을 보여주고 있다.

CMZ 세라믹스가 연료가스가 통과하는 SOFC의 supporter가 되기 위해서는 충분한 개기공과 강도를 가져야 한다. 1250°C 이하의 온도로 소성한 소결체는 충분히 neck이 성장하지 않았을 뿐 아니라 기공률도 60% 이상 이었고 1350°C 이상에서 소성한 소결체는 모두 폐기공으로 이루어져 있어 가스가 통과할 수 없는 미세구조를 보여주고 있어서 이들은 SOFC supporter로서는 부적합하다. 반면에 1300°C에서 소성한 CMZ 세라믹스가 보여준 43%의 기공률과 50 MPa의 곡강도 및 기공이 연속적으로 연결되어 있는 미세구조는 이 다공성 소재가 SOFC supporter로서 적합할 것으로 판단된다[9-11].

다공성 세라믹 supporter로 15 wt% carbon black을 첨가하여 1300°C에서 소성한 CMZ 세라믹스를 기판으

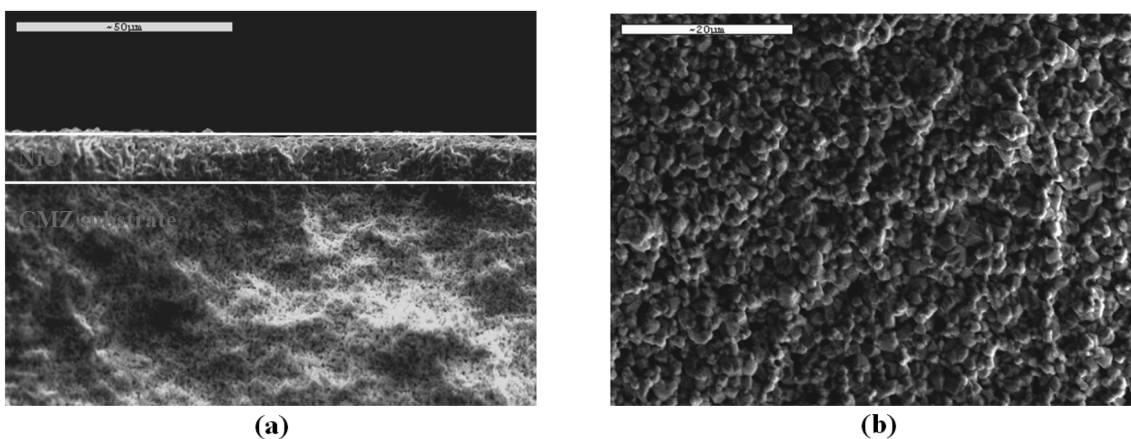


Fig. 7. SEM photographs of fractured plane and surface of NiO coated on the porous CMZ ceramics.

로 하여 그 위에 NiO 분말의 슬러리를 spin coater를 이용하여 10회 코팅하고 1200°C에서 소성하여 제작한 시편의 파단면 및 NiO 표면을 SEM으로 관찰하고 그 사진을 Fig. 7에 보였다. Fig. 7은 다공성 CMZ 세라믹스 위에 15 μm 두께의 NiO가 균질하게 잘 코팅되어 있음을 보여 주고 있다. 이것은 다공성 세라믹스인 CMZ 세라믹스를 SOFC의 supporter로 사용할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZrO₂를 glycine법으로 합성하고 여기에 CaO 및 MgO원으로 dolomite를, pore former로 carbon black을 첨가하여 다공성 CMZ 세라믹스를 제조하고 그 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 입방정상을 갖는 (Ca,Mg)_{0.15}Zr_{0.7}O_{1.7} 세라믹스를 합성하였다.

2) Carbon black을 pore former로 첨가하여 제조한 (Ca,Mg)_{0.15}Zr_{0.7}O_{1.7} 세라믹스의 기공률은 carbon black의 첨가량에 비례하여 증가하였다.

3) 1300°C에서 소성한 (Ca,Mg)_{0.15}Zr_{0.7}O_{1.7} 세라믹스의 미세구조는 결정립 사이에 neck이 잘 발달하여 있고 형성된 기공은 서로 잘 연결된 개기공으로 이루어져 있다.

4) 15 wt%의 carbon black을 첨가하고 1300°C에서 소성하여 43 %의 기공률과 50 MPa의 곡강도를 갖는 다공성 (Ca,Mg)_{0.15}Zr_{0.7}O_{1.7} 세라믹스를 제조하였다.

5) 다공성 (Ca,Mg)_{0.15}Zr_{0.7}O_{1.7} 세라믹스는 기공률, 곡강도 및 기공의 미세구조에서 SOFC의 supporter로서 매우 적합한 세라믹스로 판단된다.

6) 다공성 (Ca,Mg)_{0.15}Zr_{0.7}O_{1.7} 세라믹스 위에 NiO 박층을 생성시킬 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로

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

참 고 문 헌

- [1] Kakkaveri S. Ravichandran, K. An, Rollie E. Dutton and S.L. Semiatin, "Thermal conductivity of plasma-sprayed monolithic and multilayer coatings of alumina and yttria-stabilized zirconia", J Am. Ceram Soc. 82(3) (1999) 673.
- [2] I. Hattori, "Ceramic honeycomb substrates for automobile exhaust catalysts", Ceram. Jpn. 29[4] (1994) 307.
- [3] J.M. Wang, Z. Lu, X.Q. Huang, K.F. Chen, N. Ai, J.Y. Hu and W.H. Su, "YSZ films fabricated by a spin smoothing technique and its application in solid oxide fuel cell", J. Power. Sources 163 (2007) 957.
- [4] R. Hui, Z.W. Wang, S. Yick, R. Maric and D. Ghosh, "Fabrication of ceramic films for solid oxide fuel cells via slurry spin coating technique", J. Power. Sources 172 (2007) 840.
- [5] Y.D. Zhen, A.I.Y. Tok, S.P. Jiang and F.Y.C. Boey, "Fabrication and performance of gadolinia-doped ceria-based intermediate-temperature solid oxide fuel cells", J. Power. Sources 178 (2008) 69.
- [6] M. Chen, B.H. Kim, Q. Xub, O.J. Nam and J.H. Ko, "Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode", J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 2947.
- [7] T.S. Lee, J.H. Ko and B.H. Kim, "Synthesis of Ni-YSZ cermets for SOFC by glycine nitrate process", J. Kor. Crystal Growth and Crystal Tech. 20(6) (2010) 289.
- [8] M. Chen, B.H. Kim, Q. Xu, B.K. Ahn, W.J. Kang and D.P. Huang, "Synthesis and electrical properties of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique", Ceram. Inter. 35 (2009) 1335.
- [9] Y.H. Yin, W.Y. Zhu, C.R. Xia and G.Y. Meng, "Gel-cast NiO-SDC composites as anodes for solid oxide fuel cells", J. Power Source 132 (2004) 36.
- [10] D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee and F.C. Mrazek, "Conductivity of porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ cermets", J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2141.
- [11] M. Chen, B.H. Kim, Q. Xu, B.G. Ahn and D.P. Huang, "Effect of Ni content on the microstructure and electrochemical properties of Ni-SDC anodes for IT-SOFC", Solid State Ionics 181 (2010) 1119.