

화염분무 반응기에서 Gd(III)가 도핑된 세리아 나노입자의 제조

류경옥, 서대중, 박승빈*, 송락현¹, 송근숙¹,
한국과학기술원 생명화학공학과
¹한국에너지기술연구원 신연료전지팀

Synthesis of Gadolinium-Doped Ceria Nanoparticle in Flame Aerosol Reactor

Kyung Ok Ryu, Dae Jong Seo, Seung Bin Park, Rak Hyun Song¹, and Keun Suk Song¹

Dept. of Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST

¹Advanced Fuel Cell Research Team, Korea Institute of Energy Research

서론

고체 전해질은 에너지 보존, 화학 공정, 연소 조절 등에 응용되는 전기화학적 장비에서 가장 중요한 요소이다. 또한 산소 활성도와 고체, 액체, 기체 상에서의 열역학데이터를 측정하기 위한 전지에서도 중요한 역할을 한다. 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 높은 산소 이온 전도도, 낮은 전자전달계수, 음극의 환원이나 양극의 산화 반응에서의 안정성 등으로 인해 yttria stabilized zirconia(YSZ)를 주로 사용해왔다. 그러나 YSZ는 상대적으로 제한된 산소 이온 전도도 때문에 일반적으로 800°C 이상의 고온이 요구된다. 이 경우 전해질과 전극 계면간의 상 안정성의 확보와 기체 밀봉에도 어려움이 있으며 고온에서도 작동 가능하고 상호 유사한 열팽창률을 가지는 전지 구성 재료의 선정에도 어려움이 있다. 그러므로 전지의 작동 온도를 낮추어야 할 필요성이 대두되었고, 이는 비교적 저온영역에서 산소 이온 전도도가 높고 전자 전달 계수가 낮은 전해질로 대체함으로써 가능하다[1].

대체 물질에 대해 많은 연구가 있었는데, 그 중 CeO₂계의 물질이 전기화학 장치의 효율을 높이고 작동 온도를 낮춘다는 것이 알려져있다[2]. Doped ceria는 촉매, 불균일 촉매 반응에서의 electronic promoter, 전지의 산소 이온 전도 등에 널리 응용되어왔다. doped ceria는 여러 가지 방법으로 제조할 수 있는데, 수열합성법은 고압에서 수 시간 동안의 열처리가 필요하며, 이 외에 flux method, 고상법, sol-gel법 등이 있다.

본 연구에서는 화염반응기에서 일어나는 일차 입자 분리 현상을 이용하여 Gadolinium doped ceria를 제조하고 SOFC에 응용 가능성을 알아보기 위해 전기 전도도를 측정하였다.

실험

Gadolinium doped ceria(GDC)를 제조함에 있어 Cerium(III) nitrate 6-hydrate와 Gadolinium(III) acetate hydrate를 전구체 물질로 사용하였다. 전구체 용액의 총 농도는 0.3M로 Cerium과 Gadolinium을 몰비 1-x : x (x = 0 ~ 0.30)로 증류수에 용해하여 제조하였다.

실험장치는 1.65 Mhz의 초음파 진동자를 사용한 액적 발생 장치, 화염 생성을 위한 노즐, 반응기 및 입자 회수 부분으로 이루어져 있다. 화염을 생성시키기 위한 연료가스로는 LPG를, 산화제로는 산소를 사용하였다. 이러한 연료가스와 산화제가 노즐을 통과하여 서로 확산하면서 확산 화염을 형성하게 된다. 이 때 화염의 온도를 유지하기 위한 운반기체로는 산소를 사용하였다. 전구체 용액은 액적 발생 장치를 통과하여 수마이크론 단위의 액적이 만들어지고 노즐을 지나면서 제조된 일차입자들은 확산 화염에 의해 분리되어 나노 크기의 입자가 생성된다. 제조된 입자들은 내부 지름이 10cm인 쿼츠 튜브관을 지나

서 입자 회수 장치로 이동하게 된다. 운반기체인 산소를 5 l/min으로 흘려보내면서, 연료인 프로판가스의 유량을 7 l/min, 산화제인 산소는 70 l/min 으로 하여 제조하였다.

입자의 결정성은 XRD(X-ray Diffraction)를 이용하여 분석하였고, Scherrer식으로부터 평균 결정 크기를 계산하였다. 입자의 형태와 미세구조는 SEM(Scanning Electron Microscopy)과 TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 분석하였다.

이온전도도의 측정을 위해 GDC powder 샘플을 1.7×0.5(cm)크기 사각형에 두께가 0.1cm인 펠렛으로 만들어 1400°C에서 3시간동안 소결시켰다. 이 펠렛의 양 끝에 백금 paste를 입히고 950°C에서 1시간동안 건조시킨 후 백금 전극을 연결하여 4-point DC method를 써서 이온 전도도를 측정하였다. 공기 중에서 온도를 400 ~ 700°C로 변화시켰고 50°C 간격으로 측정하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 화염에 의한 일차 입자 분리를 이용하여 제조된 $Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$ 입자의 SEM사진이다. 일차 입자들이 나노 수준으로 분리가 잘 되었음을 볼 수 있다. Fig. 2는 Gadolinium의 도핑 농도를 달리하여 제조된 입자들의 XRD 결과이다. 결정성을 잘 나타내고 있으며, Gd의 peak는 나타나지 않는데, 이는 Gd의 도핑농도가 낮기 때문으로 생각된다. Table. 1은 XRD결과를 이용하여 구한 격자 상수와 Scherrer식으로부터 계산한 $Ce_{1-x}Gd_xO_{2.0}$ 입자의 평균 결정 크기를 나타낸 표이다. 도핑된 Gd의 양이 증가할수록 격자상수 a의 값도 커지는데, 이는 Ce^{4+} 의 반지름이 0.111nm, Gd^{3+} 의 반지름이 0.119nm [3]인 사실과도 일치된다. 입자의 평균 결정 크기도 Gd의 양이 증가할수록 커지는 경향성을 보였다. Fig. 3은 $Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$ 입자의 TEM사진이다. 입자들은 모두 결정성을 가지는 것을 볼 수 있어 앞서의 XRD결과를 뒷받침해준다. 입자의 모양은 거의 사각인 다각형의 형태를 띠며, 입자 크기는 30nm이하임을 확인할 수 있다. Fig. 4는 $Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{1.90}$ 입자의 이온전도도를 Arrhenius plot한 것이다. 온도가 높을수록 산소 이온의 mobility가 증가하는데, Fig. 4에서 고온일수록 이온전도도 값이 커지므로 실험결과와 잘 부합된다. 이온전도도는 600°C에서 $9.3 \times 10^{-3} (S \text{ cm}^{-1})$ 의 값을 가지는데, 전도력이 가장 큰 $Ce_{0.83}Sm_{0.17}O_{1.95} (\sigma_{600^\circ C} \sim 5.7 \times 10^{-3} S \text{ cm}^{-1})$ [4]보다 1.5배 크고, 가장 널리 쓰이는 고체 전해질인 stabilized zirconia ($\sigma_{600^\circ C} \sim 10^{-4} S \text{ cm}^{-1}$ [5])보다는 10배 이상 큰 수치이다.

화염에 의한 일차 입자 분리를 이용하여 Gadolinium doped ceria를 제조한 결과 후처리 없이도 충분한 결정성을 보였고 입자 크기가 30nm이하 였으며, 가장 널리 쓰이는 고체 전해질인 stabilized zirconia보다 10배 이상 큰 이온 전도도를 보였다.

감사

본 연구는 2002년도 두뇌한국21사업과 초미세 화학공정센터(한국과학재단재원 CUPS)에 의해 부분지원 받았기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Dikmen, P. Shuk, M.Greenblatt, H. Gocmez, *Solid State Sciences*, 4, 585 (2002)
2. A. Trovarelli, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 38, 439 (1996)
3. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, Sect. A 32, 751 (1976)
4. W. Huang, P. Shuk, M. Greeblatt, *Chem. Mater*, 9, 2240 (1997)
5. P. Shuk, H. D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, M. Greeblatt, *Solid State Ionics*, 89, 179 (1996)

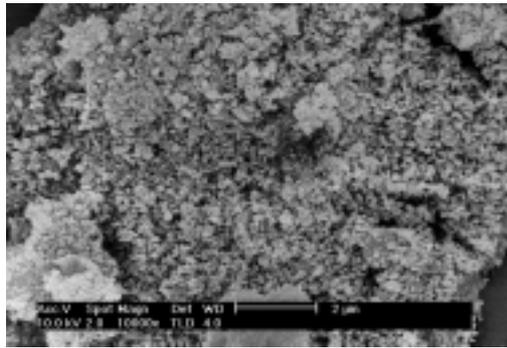


Fig. 1 SEM image of $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ particles prepared by the disintegration of primary particle in flame.

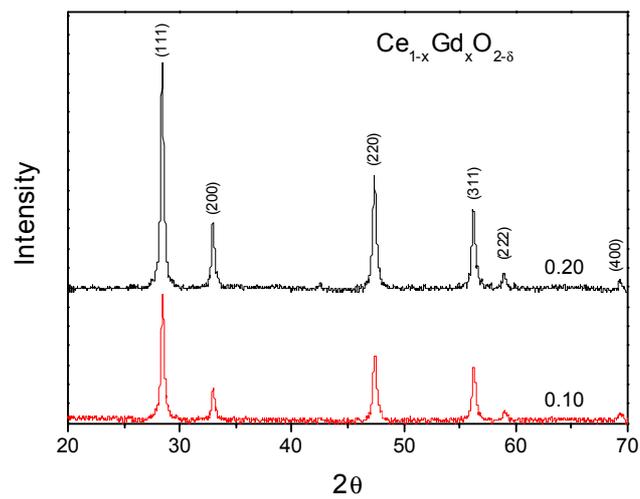


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ particles prepared by the disintegration of primary particle in flame.

	Lattice parameter a (nm)	Crystallite size D (nm)
CeO_2	0.54124	22.8
$\text{Ce}_{0.90}\text{Gd}_{0.10}\text{O}_{1.95}$	0.54232	23.3
$\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.90}$	0.54252	24.1

Table.1 Lattice parameter and Crystallite size of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ particles.

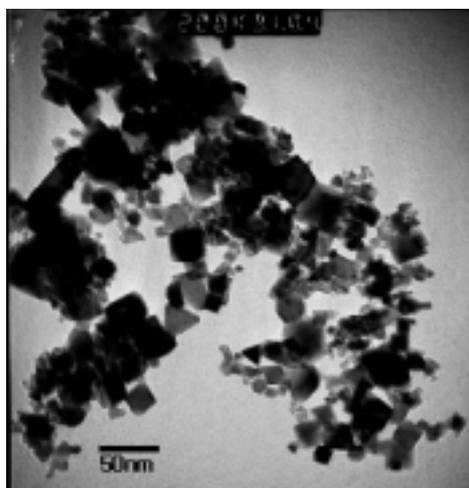


Fig. 3 TEM image of $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ particles prepared by the disintegration of primary particle in flame.

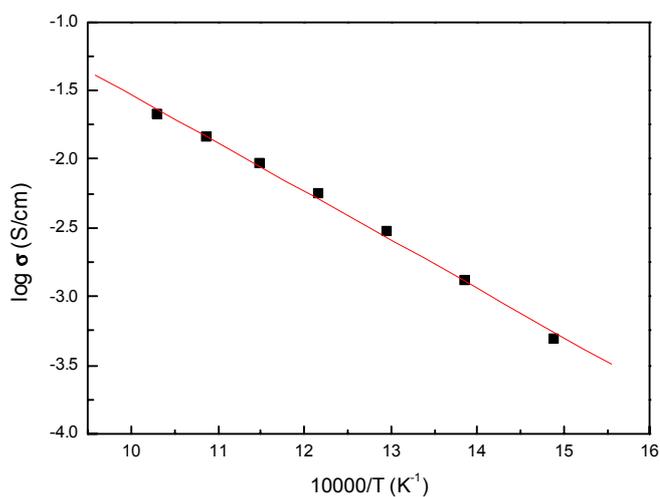


Fig. 4 Arrhenius plot of the ion conductivity of $\text{Ce}_{0.80}\text{Gd}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ particles.