

Self-Sustaining Combustion Process를 이용한 NiO/YSZ 초미세 복합분말 제조

김선재 · 정충환 · 김경호 · 김영석 · 국일현

한국원자력연구소 기반연구그룹 원자력신소재개발팀 정밀요업재료개발분야
(1995년 10월 10일 접수)

Preparation of NiO/YSZ Ultra-Fine Powder Composites Using Self-Sustaining Combustion Process

S. J. Kim, C. H. Jung, K. H. Kim, Y. S. Kim and I. H. Kuk

Korea Atomic Energy Research Institute, Basic Research Group,
Advanced Nuclear Mater. Dept. Program, Hi-Tech Ceramics Team

(Received October 10, 1995)

요 약

GNP(Glycine Nitrate Process) 공정을 이용하여 고체산화물 연료전지의 양극재료인 NiO/YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 초미세 복합분말을 제조하였다. 금속질산염 -Zr-, Y-, Ni-nitrates-의 전구체(precursor) 용액의 pH와 연소합성시 연료로 작용하는 glycine의 첨가량을 변화시키면서, 연소합성된 NiO/YSZ의 복합분말의 비표면적을 조사하였다. GNP 공정에서 일어나는 연소합성기구는 FTIR을 사용하여 분석하였으며, 연소합성된 분말의 특성은 XRD, N₂ 흡착을 이용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller), 주사전자현미경, 투과전자현미경으로 분석하였다. 전구체 용액에 glycine을 화학정량비 또는 2배의 화학정량비로 첨가했을 때, 15~18 m²/g의 비표면적이 매우 큰 NiO/YSZ 복합분말이 제조되었다. 전구체 용액을 pH=0.5의 강산성 용액으로 바꾸면 복합분말의 비표면적은 증가하였다. 이것은 강산성 용액조건에서 glycine이 amine 기반으로 구성되어 있어 glycine과 금속이온과의 결합반응이 증대되었기 때문인 것으로 제안하였다. 최적 GNP 공정으로 제조된 초미세 NiO/YSZ의 복합분말을 1500°C에서 소결 및 1000°C에서 환원처리하면, 미세한 Ni 금속분말(3~5 μm)이 균일하게 분포되어 있고, Ni 금속분말 주위는 미세한 기공으로 둘러싸여져 있어 가스/전해질/Ni의 삼상계면 면적이 큰 미세조직을 나타냈다.

ABSTRACT

Ultrafine NiO/YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) powders were made by using a glycine nitrate process, which is used as anode material for solid oxide fuel cells. The specific surface areas of synthesized NiO/YSZ powders were examined with controlling pH of a precursor solution and the content of glycine. The binding of glycine with metal nitrates occurring in the precursor solution was analyzed by using FTIR. The characteristics of synthesized powders were examined with X-ray diffraction (XRD), Brunauer Emmett Teller with N₂ absorption, scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). Ultrafine NiO/YSZ powders of 15~18 m²/g were obtained through GNP when the content of glycine was controlled to 1 or 2 times the stoichiometric ratio in the precursor solutions. Strongly acid precursor solution increased the specific surface area of the synthesized powders. This is suggested to be the increased binding of metal nitrates and glycine under a strong acid solution of pH=0.5 that lets glycine consist of mainly the amine group of NH₃⁺. After sintering and reducing treatment of NiO/YSZ powders synthesized by GNP, the Ni/YSZ pellet showed ideal microstructure where very fine Ni particles of 3~5 μm were distributed uniformly and fine pore around Ni metal particles was formed, leading to an increase of the triple phase boundary among gas, Ni and YSZ.

Key words: Glycine nitrate process, SOFC, Anode material, NiO/YSZ, Ultra-fine powder composites

1. 서 론

현재 고체 산화물 연료전지의 양극(anode)을 제조하는데 사용되는 일반적인 방법은 NiO와 YSZ(yttria-stabilized zirconia)을 기계적으로 혼합하여 얻은 분말을 지르코니아 전해질 위에 스크린 프린팅(screen printing) 또는 습식분말분사(wet powder spray)와 같은 슬러리(slurry) 방법으로 도포, 소결한 후 다시 환원시켜 Ni/YSZ 써밋트를 얻는 것이다. 그러나, 기계적인 혼합방법으로 얻은 써밋트 분말은 NiO(밀도=7.4 g/cm³)와 YSZ(밀도=5.6~6.0 g/cm³)의 밀도차이로 인해서, 연료전지의 양극으로 도포하기 위한 전단계인 슬러리를 제조하는 과정에서 NiO와 YSZ의 분리가 쉽게 일어나게 된다. 이러한 분리현상은 소결 후에 양극재료의 미세구조 불균일을 발생시키게 된다. 이러한 초기미세구조 불균일은 실제 연료전지를 장시간 운전할 때 Ni 금속분말의 국부적인 소결 및 성장을 가속화시켜 양극재료의 분극저항을 증대시켜 양극재료의 성능을 크게 떨어뜨린다^{1,2}. 따라서 니켈의 분산성을 향상시키기 위해 NiO의 공급원을 변화시키거나, 지르코니아의 입도분포를 바꾸는 연구, 또는 안정한 NiO/YSZ 복합체 분말을 제조하기 위해 여러단계의 하소공정을 거치는 연구들이 있었다^{3,4}. 그러나, 이처럼 중간단계를 거치는 것은 분말의 입자크기를 원하는 대로 조절하기 어려울 뿐만 아니라 분말의 제조단가가 높아지기 때문에 실용화에 단점으로 작용할 수 있다. 그러므로, 고체산화물 연료전지 양극재료의 실용화를 위해서는 기계적인 혼합방법이 아니면서 제조공정이 단순하고 중간상의 형성이 없이 니켈의 분포가 균일하게 형성된 미세한 분말을 곧바로 얻을 수 있는 제조방법이 개발되어야 할 것이다.

최근, 다성분계 재료를 합성하기 위해 산화제(oxidizer) (metal-salts)와 연료(glycine 또는 urea)를 이용하는 여러가지 자발연소 합성법(self-sustaining combustion synthesis)들이 개발되어 주목을 받기 시작하고 있다^{5,6}. 이 공정은 전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 중간상의 형성없이 직접 최종상으로 빠르게 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 장점이 있기에, Ni/YSZ의 써밋트 분말을 이공정으로 제조하면 기계적 혼합보다는 보다 균일한 Ni의 분포를 갖을 것으로 예상된다. 따라서 본 논문의 목적은 glycine nitrate process를 사용하여 Ni이 균일하게 분포하고 동시에 매우 미세한 분말 특성의 Ni/YSZ 써밋트 분말을 제조하는 것이다. GNP 공정에 의한 분말제조시 glycine과 금속질산염의 부피분율을 변화시켰으며, Ni의 균일 분포도 평가는 기계적 혼합으로

제조된 Ni/YSZ 써밋트 분말에서의 Ni의 분포와의 비교를 통하여 이루어졌다.

2. 실험방법

Ni/YSZ 써밋트 재료를 구성하는 금속원소들의 공급원으로서 Aldrich Co. 제품인 ZrO(NO₃)₂·6H₂O, Y(NO₃)₃·6H₂O 그리고 Junsei Co. 제품인 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 glycine-nitrate process의 산화제로 사용하였고, 연료로는 Aldrich Co.의 glycine(NH₂-CH₂-COOH)을 사용하였다. Ni/YSZ 써밋트에서 니켈의 함량을 여러가지로 변화시켰으며, YSZ은 Y₂O₃가 8 mol%로 고용된 지르코니아가 되도록 하였다. 1000 ml 파이레스 비이커에 약 5 g 정도의 NiO/YSZ 분말이 얻어지도록 계산에 의해 금속질산염의 양을 조절하였으며 200 ml의 증류수에 금속질산염과 glycine를 차례로 녹인 후(pH=2.7~3.0) 계속 교반하면서 증류수가 완전히 날아갈 때까지 가열하여 자연발화하도록 하였다. 증류수가 완전히 날아가면 금속질산염들과 결합한 glycine이 자연발화하여 N₂, CO₂, H₂O를 생성하면서 매우 높은 열을 제공하여 금속산화물을 형성시키게 된다⁷. Glycine과 금속질산염의 첨가량은 S. R. Jain 등⁸이 제안한 방법에 따라 전체 반응물들, 즉 glycine과 금속질산염의 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valences)와 환원될 수 있는 원자가(reducing valences)를 계산하여 조절하였다. 반응의 촉진을 위해 가열은 hot plate를 이용하였으며, 반응이 시작될 때 hot plate(Corning, PC-351) 표면에서의 온도가 약 350°C까지 올라가는 것을 확인하였다. 반응이 끝난 후에 생성물에 흑색 남아 있을 수 있는 탄소 잔류물을 제거하기 위해 650°C에서 30분간 하소하였다.

Glycine-nitrate process를 이용하여 얻은 분말의 특성은 Cu_{Kα}를 이용한 X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM)과 transmission electron microscopy(TEM)을 이용하여 분석되었으며, 분말의 비표면적은 N₂ 흡착을 이용한 multi-point Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법으로 측정하였다. 또한, 자연발화되기 전에 glycine과 금속질산염이 전구체 용액내에서 어떻게 결합하는가를 알아보기 위해 그 결합상태를 FTIR(Nicolet 800)로 분석하였다. NiO/YSZ의 복합분말을 냉간 정수압(cold-isostatic press) 방법으로 성형하고 1500°C에서 2시간동안 소결한 후 수소분위기에서 환원된 Ni/YSZ 시편에 대해 미세구조와 Ni의 분포를 SEM과 EPMA(electron probe microanalyser) 방법으로 조사하였고, 전통적인 기계적 혼합법으로 제조한 Ni/YSZ 시편과 비

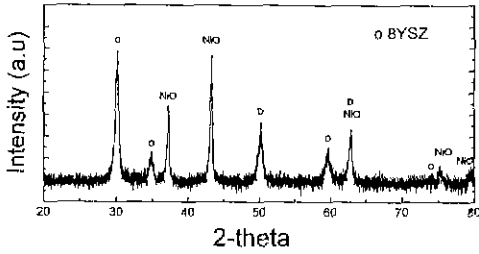


Fig. 1. XRD pattern of NiO/YSZ powders made by GNP (Glycine Nitrate Process).

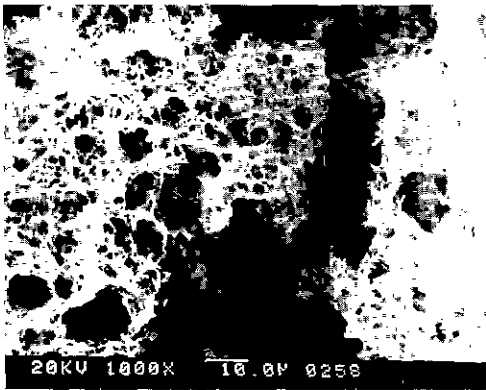


Fig. 2. SEM photograph of the as-synthesized NiO/YSZ powders.

교하였다. 이때, 기계적인 혼합공정을 위해 YSZ는 TO-SOH Co.의 TZ-8Y(BET 값=약 16 m²/g)를, 그리고 NiO (입자크기=5~10 μm)는 Junsei Co.의 제품(특급)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2는 GNP 공정으로 제조된 NiO/YSZ 복합분말에 대한 X-선 회절과 SEM 사진 결과이다. GNP 공정으로 제조된 분말은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 YSZ와 NiO의 두상이 확실하게 형성된 복합체이다. 이 복합분말은, Fig. 2의 SEM 사진에서 관찰할 수 있는 것처럼, 겉보기에는 부서부서한 망목형태의 덩어리를 이루고 있으며, 그 결합력이 매우 약하여 약간의 힘에도 쉽게 바스러졌다. 이 분말합성반응은 산화제인 금속질산염과 연료인 glycine에 의한 산화, 환원반응(redox reaction) 중에 생기게 되는 발열에 의해 이루어지고, 반응 중에 기체 발생(gas evolution)이 매우 크기 때문에 반응 후 얻어지는 분말은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 매우 미세

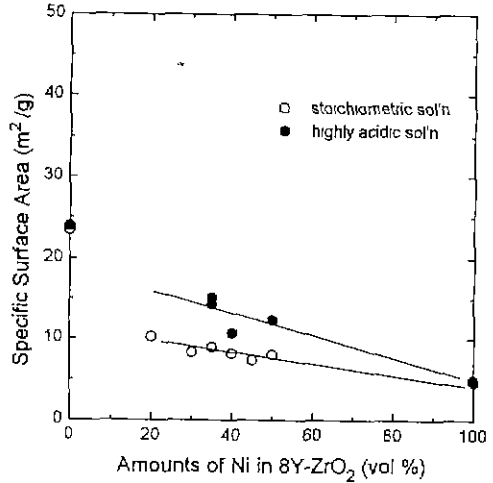


Fig. 3. Specific surface areas of the calcined NiO/YSZ powders with various nickel content.

하거나 약하게 결합된 응집체를 이루는 것으로 생각된다.

Fig. 3는 Ni의 함량을 변화시켰을 때 GNP 공정으로 제조하고 하소한 후의 NiO/YSZ 복합분말의 비표면적(BET) 값을 나타낸 것이다. NiO/YSZ 복합분말에서 Ni의 함량이 증가함에 따라 복합분말의 비표면적 값이 감소하고 있다. YSZ와 NiO 각각의 반응을 비교해 보면, 연소반응이 순간적으로 일어나 정확한 온도측정은 어려웠지만, NiO의 형성반응이 훨씬 활발하게 일어난다는 것을 반응불꽃과 열로서 관찰할 수 있었다. 따라서, Ni 함량이 많아짐에 따라 비표면적 값이 감소하는 것은 니켈질산염의 연소되는 양의 증가에 의한 높은 반응열에 의해 NiO/YSZ 복합분말의 응집이 심해졌기 때문으로 생각된다.

한편, YSZ와 NiO 각각을 제조하였을 때에는 질산용액 첨가에 따른 비표면적 값의 변화가 없었으나, NiO/YSZ 복합분말을 제조할 때에는 질산용액을 인위적으로 첨가한, 즉 강산성 용액 조건에서 비표면적 값이 더 큰 더 미세한 복합분말이 형성되었다. 질산용액의 첨가에 따른 복합분말의 비표면적 증가현상을 알아보기 위해서 glycine과 NiO/YSZ 복합분말의 원료로 사용된 ZrO(NO₃)₂·6H₂O, Y(NO₃)₃·6H₂O, 그리고 Ni(NO₃)₂·6H₂O들의 결합상태를 FTIR로 조사하였다. Fig. 4는 각각의 금속질산염과 glycine의 결합상태를 알아보기 위해 증류수 속에서 결합시키고 취급상의 편리를 위해 다시 증류수를 증발시킨 후 얻은 분말에 대해 FTIR 분석을 한 결과를 나타낸 것이다. Glycine은 크게 carboxylic acid(COOH)

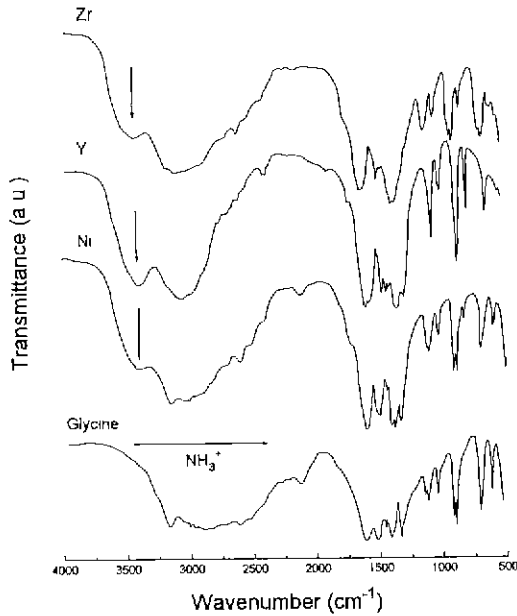


Fig. 4. The infrared absorption spectra for the glycine, and the glycine/metal (Zr, Y, and Ni)-nitrate powders precipitating from a precursor solution.

와 amine(NH₂)의 2개 group으로 이루어져 있다. Glycine에 대한 FTIR 스펙트럼(spectrum) 중에서 amine ion group인 NH₃⁺에 의한 강한 흡수는 3500~2600 cm⁻¹의 범위에서 발견된다고 알려져 있다⁹⁾. 따라서 Fig. 4에 나타난 바와 같이 3500~3300 cm⁻¹ 부분에서 새로운 피크(peak)이 크게 형성되는 것은 glycine과 각 금속이온이 결합되어, D. N. Sen 등¹⁰⁾이 보고한 바와 같이, N-metal 결합(bond)으로 N-H stretching vibration이 상당히 변화되었기 때문이다. 결론적으로, 반응전후의 glycine의 FTIR spectrum으로부터 세개의 전이금속(Zr, Y, Ni)들은 glycine의 amine group과 결합했다고 말할 수 있다. 그러므로 glycine과 세개의 전이금속과의 결합반응을 향상시키기 위해서는 glycine 내의 공존하는 carboxylic ion group의 농도를 최대한 낮추는 것이 요구되며, glycine 내의 amine기의 농도는, Henderson-Hasselbalch eq¹¹⁾에 의해, Fig. 5에 나타난 바와 같이 glycine 용액을 pH<1 이하의 산성용액 조건으로 만들면 carboxyl기는 거의 없고 순수 amine기만 존재하게 된다. 이와같은 Fig. 4와 Fig. 5 결과로부터 Fig. 3에서 전구체 용액에 질산용액을 첨가함에 따라 비표면적 값이 증가하는 것은 carboxylic ion group(COO⁻) 양의 감소에 의해 amine group과 금속원소간의 결합반응이 향상되어 질산을 첨가하기 전보

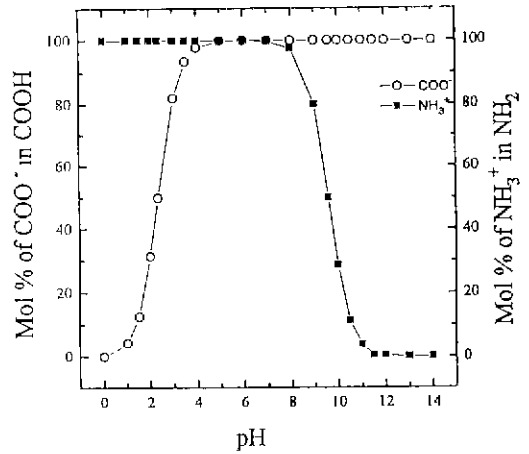


Fig. 5. The calculated volume ratio of the carboxyl group and amine group of glycine as a function of pH.

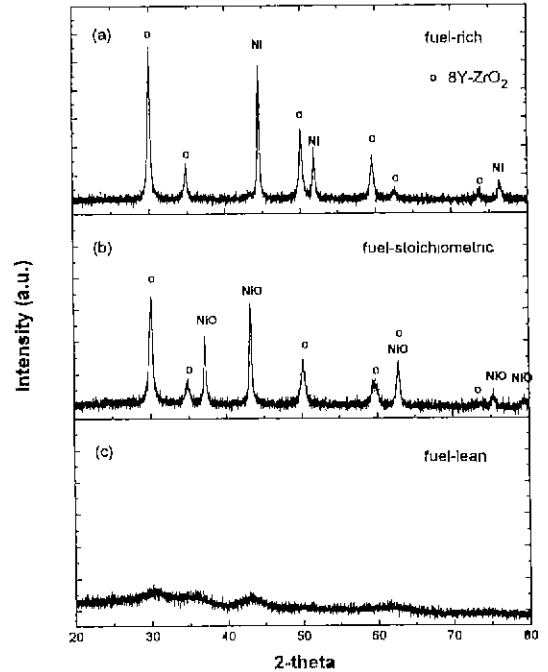


Fig. 6. XRD patterns of the as-synthesized NiO/YSZ powders made by GNP at (a) the fuel-rich, (b) the fuel-stoichiometric, and (c) the fuel-lean solution, respectively.

다 훨씬 더 균일한 연소반응이 일어난 것으로 사료된다.

GNP 공정에서 fuel-lean, fuel-rich 및 fuel stoichiometric 세가지로 glycine의 첨가량을 변화시켜 가면서 생성되는 복합분말의 특성을 조사하였다. 여기서 fuel-

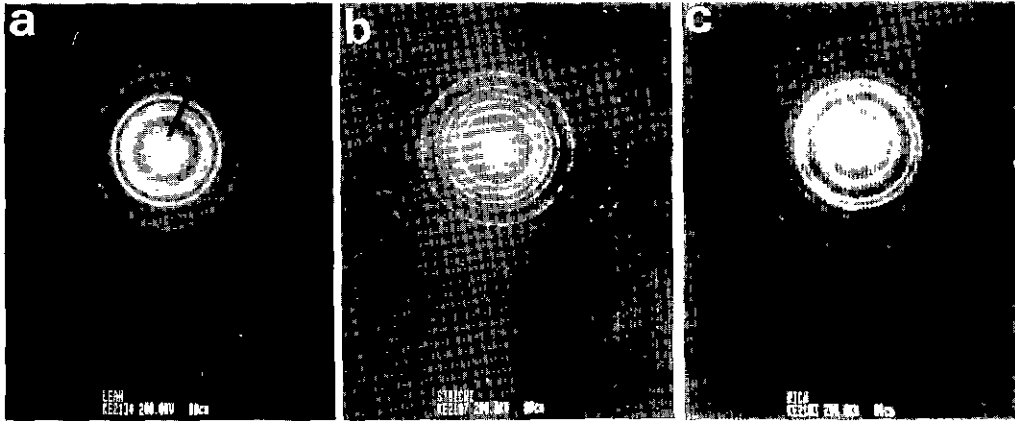


Fig. 7. SAD patterns of the NiO/YSZ powders after calcination at 650°C for 0.5 hr at (a) the fuel-rich, (b) the fuel-stoichiometric, and (c) the fuel-lean solution, respectively.

lean은 fuel-stoichiometric glycine 양보다 glycine을 50% 적게 첨가한 것이며, fuel-rich는 fuel-stoichiometric glycine 양의 200%를 첨가했다는 것을 의미한다. 이때 fuel-stoichiometric ratio는 수용액 내에서 산화될 수 있는 원자수와 환원될 수 있는 원자수가 같다는 뜻이다

Fig. 6과 7은 pH=0.5로 조절된 전구체 용액에서 glycine과 금속질산염의 비를 변화시켰을 때, 생성된 35v/o Ni의 NiO/YSZ 복합분말에 대한 XRD 결과와 이 복합분말을 650°C에서 30분간 하소시킨 후의 TEM 결과를 나타낸다. 연료의 첨가량이 화학량량 값보다 부족할 때에는 X-선 회절 peak는 없고 하소후의 TEM 회절원도 분명하지 않았으므로 YSZ나 NiO가 거의 형성되지 않는 비정질 상태라는 것을 알 수 있다. 그러나 연료의 첨가량이 화학량량 값과 같았을 때에는 YSZ와 NiO의 두 상이 확실하게 형성되었다. 연료의 첨가량이 화학량량의 2배이었을 때에는 YSZ는 정확히 형성되었지만 NiO 대신에 대부분 니켈금속이 형성되었다. 이 두조건에서 얻은 분말의 TEM 회절사진(Fig. 7)은 두 시편 모두 확실하게 구별할 수 있는 원형의 회절원을 보이므로, 이 분말들은 모두 입자크기가 미세한 nanocrystal의 복합분말이다. Fuel-rich 조건에서 얻은 분말에서 니켈금속의 존재는 XRD 이외에도 교반을 위해 사용했던 magnetic bar에 매우 미세한 재가 붙는 것으로도 확인할 수 있었다. 이처럼 fuel-rich 조건에서 Ni 금속이 많이 나타나는 것은 과량의 glycine을 태우기 위해 요구되는 산소가 순간적으로 부족해짐에 따라 니켈산화물에 결합된 산소를 glycine의 연소에 이용했기 때문으로 생각된다. Chick 등도 fuel-rich 상태의 니켈질산염 용액으로부터 부분적이지만 니켈금속이 형성되는 것을 보고한 바 있다¹²⁾. 한편, 연

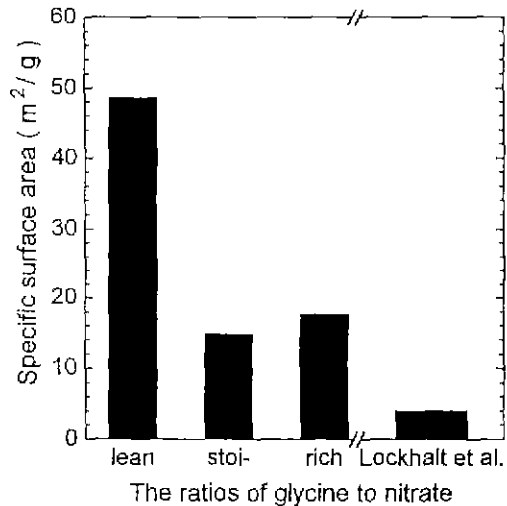


Fig. 8. Specific surface areas of the NiO/YSZ powders made by GNP, after calcination at 650°C for 0.5 hr, at the fuel-lean, fuel-stoichiometric, and fuel-rich solution, respectively.

료의 첨가량이 2배보다 더 커졌을 때에는 연료를 태울 수 있는 금속질산염의 부족으로 기체발생이 작고, 반응이 오히려 활발하게 진행되지 않아 연소되지 않은 잔류 탄화물이 다량 존재한 채로 반응이 끝나는 것을 관찰하였다. 따라서, 연료의 첨가량을 화학량량비보다는 많게 하면서 2배 이하로 조절해야면 씨밋트의 전단계인 NiO/YSZ 복합분말 뿐만 아니라 Ni/YSZ 씨밋트의 제조가 가능하였다.

Fig. 8은 glycine과 금속질산염의 비를 변화시켰을 때 합성된 NiO/YSZ 복합분말을 650°C에서 30분간 하소하

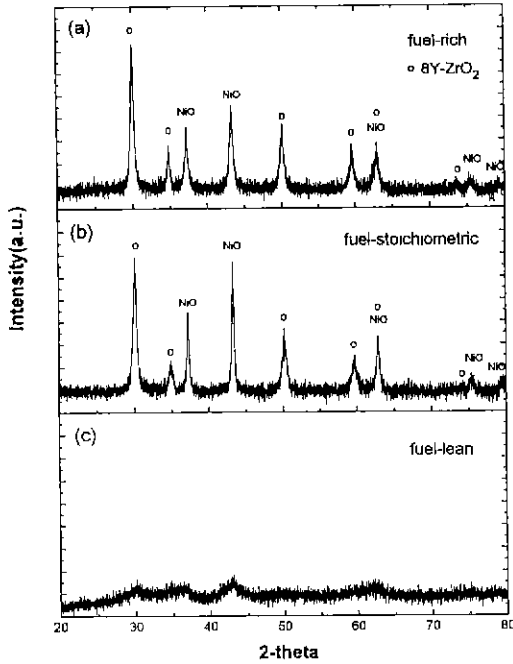


Fig. 9. XRD patterns of the as-calcined NiO/YSZ powders at (a) the fuel-rich, (b) the fuel-stoichiometric, and (c) the fuel-lean solution, respectively.

후 N₂ 흡착을 이용한 multi-point BET 방법으로 측정된 비표면적 값을 나타낸 것이다. Fuel-stoichiometric 및 fuel-rich 조건에서 제조되고 하소된 NiO/YSZ 복합분말은 비표면적 15~18 m²/g의 큰 값을 보여주고 있다. 상기 두 조건에서 제조된 분말의 비표면적 값은 Lockhalt 등이 PAA(polyacrylic acid)를 사용하여 제조한 NiO/YSZ 복합분말보다 약 4배 이상 큰 값으로 매우 미세한 분말이다¹⁰⁾. 한편 fuel-lean 조건에서 제조된 복합분말은 48 m²/g의 높은 비표면적을 보이지만, 650°C에서 30분 하소를 하더라도 비정질상을 보인다(Fig. 9). 따라서 fuel-lean 조건은 NiO/YSZ 복합분말을 제조하는데 있어서 적당하지 않다.

GNP 공정으로 제조된 복합분말로부터 얻은 Ni/YSZ 씨앗트 소결체내에서 Ni의 분포 및 크기를 조사하였다. Fig. 10(a)는 fuel-rich 조건에서 제조된 35v/o Ni이 첨가된 NiO/YSZ 복합분말을 사용하여 1500°C에서 소결 후 환원시킨 소결체의 미세조직 사진이며, Fig. 10(b)는 YSZ와 NiO를 기계적인 방법으로 혼합, 하소한 후 1400°C에서 소결하고 환원시킨 시편의 미세조직이다. 이때 두시편의 환원처리는 동일하게 20v/o의 H₂가 포함된 Ar 분위기에서 1000°C에서 90분동안 시행하였다. GNP 공정으로 제조된

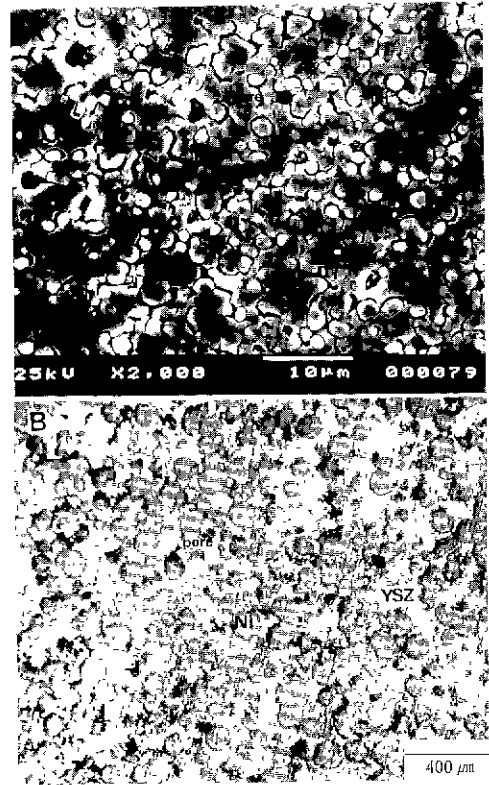


Fig. 10. Microstructures of (a) the Ni/YSZ pellet made by GNP and (b) mechanically mixed Ni/YSZ pellet after sintering at 1500°C and 1400°C, respectively and then reducing treatment at 1000°C for 90 minutes in (20% H₂+Ar) atmosphere.

Ni/YSZ 씨앗트 소결체는 매우 미세한 Ni 금속입자(<5 μm)가 균일하게 분포되어 있는 미세조직을 나타내며, Ni 금속입자 주위는 소결시 생긴 기공 외에도 NiO의 환원으로 야기되는 기공으로 둘러싸인 것을 보여준다. 이에 반해서 기계적 혼합의 Ni/YSZ 씨앗트는 Fig. 10(a)에서 보인 Ni 금속입자에 비해 굉장히 큰 약 100 μm 크기의 조대한 Ni 금속입자가 분포되어 있는 미세조직을 나타낸다. 기계적 혼합시 초기에 사용된 NiO 분말이 평균 5~10 μm 크기인 것을 감안하면, 1400°C에서 소결처리 후 약 100 μm의 Ni 금속분말이 나타난 것은 소결시 NiO의 성장이 일어났기 때문이다. Setoguchi 등¹⁴⁾이 기계적 혼합으로 제조한 양극재료에서 Ni의 크기는 8~10 μm인 것으로 보고되고 있기에, 이와 비교하더라도 본 연구에서 GNP 공정으로 제조한 Ni/YSZ 씨앗트의 Ni 금속입자는 매우 미세한 것임을 보여준다.

또한, GNP 공정으로 제조된 복합분말의 소결체의 미세조직은 Fig. 10(a)에서 나타난 바와 같이 미세한 Ni 금속입자가 균일하게 분포되어 있고 Ni 금속입자 주위가 개기공으로 둘러싸여 있기에, 기상/전해질/Ni의 삼상계면(triple phase boundary)의 면적이 훨씬 커서 양극에서의 분극저항도 훨씬 적을 것으로 예상된다.

4. 결 론

전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 중간상의 형성 없이 직접 최종상으로 빠르게 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 GNP(Glycine Nitrate Process) 공정으로 NiO/YSZ의 복합분말을 제조하였다. 금속질산염과 glycine의 부피비율을 화학정량비 및 2배의 화학정량비로 조절하고 전구체 용액에 질산을 첨가하여 pH=0.5의 강산성으로 조절한 후 자발착화 연소시켜서 15~18 m²/g의 비표면적을 갖는 초미세 NiO/YSZ 복합분말을 얻었다. 전구체 용액에 질산염을 첨가하여 강산성으로 바꾼 후 연소합성시키면 보다 미세한 분말이 얻어졌다. 이것은 강산성조건에서는 glycine이 금속이온과 반응하는 amine기만을 갖기 때문에 금속이온과 glycine과의 결합반응이 완벽하게 일어나고 이에 따라 연소합성 반응이 보다 활발히 일어났기 때문인 것으로 사료된다. GNP 공정으로 제조된 NiO/YSZ 복합분말을 소결 및 환원시켜 제조된 Ni/YSZ 써밋트는 기계적인 혼합으로 제조된 Ni/YSZ 써밋트 보다 매우 미세한 Ni 금속입자가 균일하게 분포되어 있으며, Ni 금속입자 주위는 미세한 기공으로 둘러싸여져 있어 전기화학적 반응을 촉진시키는 삼상계면의 면적이 매우 큰 미세조직을 얻었다. 결론적으로 GNP공정은 밀도가 다른 Ni과 YSZ로 써밋트를 제조하는데 있어서 가장 효율적인 공정으로 사료된다.

REFERENCES

1. T. Kawata, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Mori, and T. Iwata, "Characteristics of slurry-coated nickel zirconia cermet anode for solid oxide fuel cell," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3042-3047 (1990).
2. K. Eguchi, T. Setoguchi, K. Okamoto, and H. Arai, "An investigation of anode material and anodic reaction for solid oxide fuel cell," in: Proc 3rd Int'l Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, ed. S.C. Singhal and H. Iwahara, Electrochemical Society, Pennington, NJ,

- 494-503 (1993).
3. T. Kawata, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Mori, and T. Iwata, "Characteristics of slurry-coated nickel zirconia cermet anode for solid oxide fuel cell," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3042-3047 (1990)
4. T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, and H. Arai, "Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2875-2880 (1992).
5. L.A. Chick, J.L. Bates, L.R. Pederson, and H.E. Kissinger, "Synthesis of air-sinterable lanthanum chromite powders," in: Proc. 1st Int'l Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, ed. S.C. Singhal, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 170-179 (1989).
6. S.B. Bhaduri, R. Radhakrishnan, and D. Linch, "Synthesis of nanocrystalline alumina and alumina-zirconia composites by a combustion assisted process," *Ceramic Eng. & Science Proc.*, **15**, 694-701 (1994).
7. J. Lambert Bates, L.A. Chick, and W.J. Weber, "Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites," *Solid State Ionics*, **52**, 235-242 (1992).
8. S.R. Jain, K.C. Adiga, and V.R. Pai Verneker, "A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures," *Combustion and Flame*, **40**, 71-79 (1981)
9. R.M. Silverstein, and G.C. Bassler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds," 5th Ed., John Wiley & Sons, Inc. p125, 1991.
10. D.N. Sen, San-Ichiro Mizushima, C. Curran, and J.V. Quaghano, "Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. I. The nature of chelation bonding in bis-(glycine)-copper(II) monohydrate and bis-(glycine)-nickel(II) dihydrate," *J Chem. Phys.*, **77**, 211-212 (1955).
11. Lubert Stryer, Biochemistry, Ch 2. Protein Structure and Function, pp15-42, H. Freeman and Company, NY, 1988.
12. L.A. Chick, G.D. Maupin, G.L. Graff, L.R. Pederson, D.E. McCready, and J.L. Bates, "Redox effects in self-sustaining combustion synthesis of oxide ceramic powders," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **249**, 159-164 (1992).
13. T.P. Lockhalt, G. Piro, G. Castellanza, and Zanibelli, "Nickel Cermet, and Process for Preparing it," United States Patent, 5,261,944.
14. T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, and H. Arai, "Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2875-2880 (1992).