

습식법에 의한 저비용 SOFC 전해질 박막화 공정개발
Production of Thin Dense Electrolyte for SOFC
by Colloidal Coating Process

김선동, 송화섭, 문주호, 현상훈
 연세대학교 세라믹공학과

1. 서론

연료전지는 산소와 연료의 전기 화학적인 반응에 의해서 연료로부터 직접적으로 전기를 발생시킨다. 즉, 연료의 화학에너지를 열적 기계적인 에너지로 전환하는 과정을 거치지 않아 매우 높은 효율을 얻을 수 있다¹⁾. 뿐만 아니라 연료전지는 소음 및 유해가스를 발생시키지 않는 미래형 청정에너지원으로 주목받고 있다. 특히 이온전도성 고체산화물을 전해질로 사용하는 고체산화물 연료전지(SOFC)는 보통 800~1000℃에서 작동하는 고온 작동형의 연료 전지로서 전력이 필요한 곳에서 직접 발전하여 전력을 공급하는 분산형 발전 시스템과 전기 자동차의 보조 전원 공급장치로 많은 연구가 진행되고 있다.

SOFC의 장점으로는 작동 온도가 고온이기 때문에 다른 연료전지들과는 달리 고순도의 수소가 아닌 메탄올, 가솔린과 같은 다양한 종류의 탄화 수소계 연료 물질들을 사용할 수 있고 열병합 발전을 수행할 수가 있다. 그러나 고온의 작동 환경으로 인해서 세라믹이 주요 구성 재료로 이용되고 있으며 각 요소부분에 엄격한 열적·기계적·화학적·전기적 특성이 요구되고 있다. 따라서 셀의 제조에 있어서 상당히 많은 비용이 요구되고 대형화 및 성형이 용이하지 않으며 고온에서 연료와 산소를 격리시키는 봉인(Sealing)이 어렵고 전지의 수명이 단축된다.

SOFC의 작동온도를 낮추기 위한 연구는 현재 사용되고 있는 Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) 전해질의 박막화와 중저온에서 보다 높은 산소이온 전도성을 나타내는 이온전도체인 Sm doped-Ceria 또는 LaGaO₃ 전해질 개발로 구분될 수 있다^{2,4)}. 본 연구에서는 기존 YSZ 전해질의 박막화를 고가의 진공증착법이 아닌 콜로이드 코팅법에 의하여 튜브형 연료극 지지체 위에 저비용 습식법으로 치밀한 YSZ 박막 제조에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

표면이 거친 다공성 NiO-YSZ 지지체의 표면 상태를 개질하고 치밀한 YSZ 박막을 형성하기 위한 코팅용 중합졸 합성에 대한 전체적인 공정은 Fig. 1. 에 나타내었으며 단계별 실험방법은 다음과 같다.

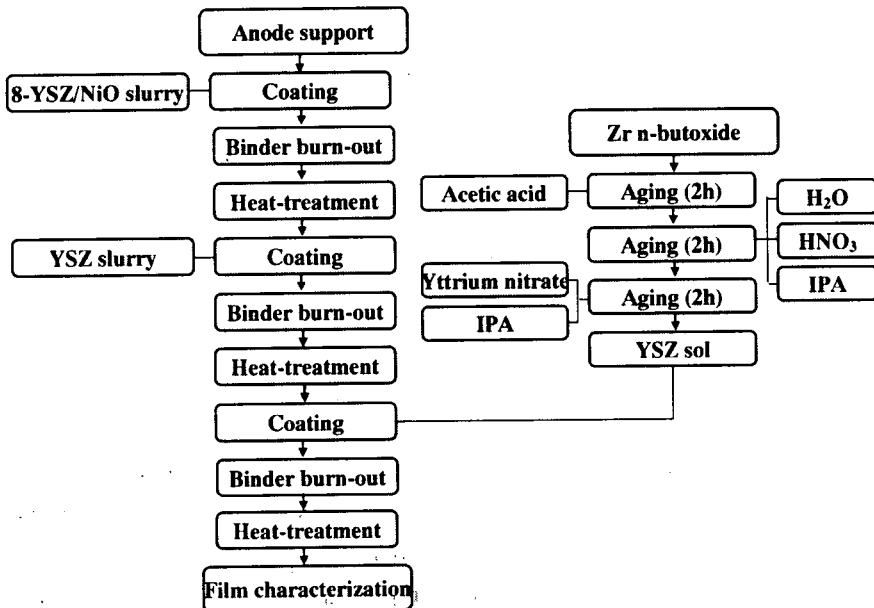


Fig. 1. Overall experimental flowchart for the preparation of anode supported electrolyte.

압출 성형한 연료극 지지체의 표면결함 및 기공 크기를 제어하기 위하여 Table 1. 과 같은 조성으로 상온에서 24시간 ball milling 하여 표면 코팅용 NiO-YSZ 슬러리를 제조하였다. 연료극 지지체를 상온에서 NiO-YSZ 슬러리에 담근 후 20 cm/min의 속도로 인상(drawing) 하여 코팅한 막을 300℃에서 건조한 후 1200℃에서 3시간 열처리 하여 표면개질용 2차 음극층을 형성하였다. 제조된 음극의 표면 및 단면을 SEM으로 관찰하고, Mercury Porosimetry 분석을 하여 코팅 전후의 기공크기 변화를 관찰하였다.

표면개질용 2차 음극층이 형성된 연료극 지지체를 Table 1. 과 같은 조성으로 상온에서 24시간 ball milling 하여 제조한 YSZ 슬러리에 담근 후 20 cm/min의 속도로 인상하였으며, 침지횟수를 1, 2, 3회 반복하여 300℃에서 건조한 후 1400℃에서 3시간 열처리 하여 전해질 막을 합성하였다. 또한, 보다 더 치밀한 전해질 막의 제조를 위하여 Table 2. 의 조성으로 Fig. 1. 에서와 같이 합성한 YSZ sol 용액⁴⁾에 담근 후 2.0cm/min의 속도로 인상하여 코팅한 후 300℃에서 건조 및 1400℃에서 3시간 열처리하여 최종막을 합성하였다. 최적의 코팅 조건으로 제조한 YSZ 막의 표면 및 단면을 SEM으로 관찰하였다.

Table 1. Compositions of NiO-YSZ slurry and YSZ slurry

	Powder (g)		Plasticizer (cc)	Homogenizer (cc)	Dispersant (g)	Binder (g)	Solvent (cc)	
	NiO (0.65 μm)	YSZ (0.5 μm)	Dibutyl phthalate	Triton-X 100	EMPHOS	PVB	Toluene	IPA
NiO-YSZ slurry	10.6	8.4	2	0.6	0.6	2	42	84
YSZ slurry	-	20	2	0.4	0.4	2	41.6	83.3

Table 2. Composition of YSZ sol

		Content
Metal-alkoxide	Zr n-butoxide	38.368 g
	IPA	114.62 cc
Chelating agent	Acetic acid	12.01 g
Water & catalyst	DI-water	3.60 g
	nitric acid	7.56 g
	IPA	114.62 cc
Metal salt	Yttrium nitrate	6.3044 g
	IPA	39.81 cc

3. 결과 및 고찰

NiO-YSZ slurry 및 YSZ slurry/sol 코팅에 따른 연료극 지지형 전해질 막의 표면 및 단면의 미세구조 변화를 Fig. 2. 에 나타내었다. 압출성형한 anode support는 Fig. 2e. 에서 확인할 수 있듯이 기공크기가 매우 크고 불규칙할 뿐 아니라, 압출성형시 발생한 많은 결함을 가지고 있다. 따라서 anode support와 동일한 NiO/YSZ volume ratio를 갖는 slurry를 제조하여 Fig. 2f. 와 같이 결함없이 균일한 기공분포를 갖는 표면개질용 2차 음극층을 형성하였다.

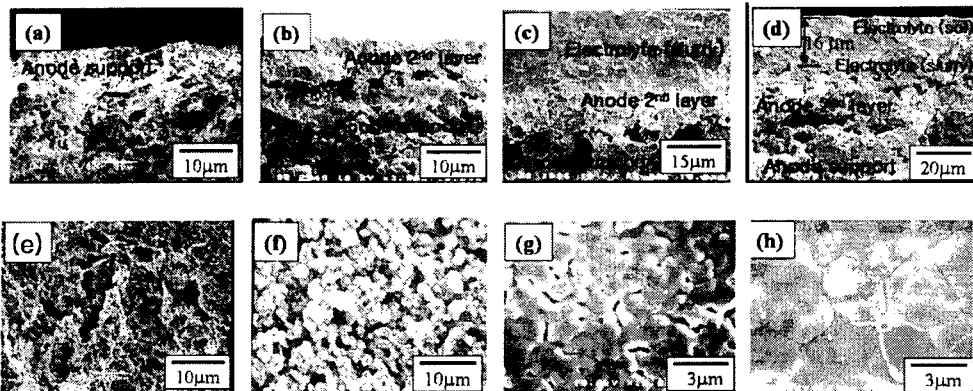


Fig. 2. SEM micrographs of the cross section and plain views of the coated surface on the anode support: (a)/(e) extruded anode support. (b)/(f) after slurry coating of NiO-YSZ. (c)/(g) after YSZ slurry coating, and (d)/(h) after YSZ sol coating.

NiO-YSZ slurry 코팅 전후의 Mercury porosimetry 분석을 한 결과 Fig. 3. 에서 확인할 수 있듯이 1.7 μm 정도의 평균 기공크기를 갖는 압출성형된 음극지지체 표면의 기공크기가 0.5 μm 정도로 감소했음을 알 수 있다.

따라서 Fig. 4. 에서 확인할 수 있듯이 NiO-YSZ slurry로 코팅한 연료극 상부에 전해질 막을 형성할 경우 anode support에 직접 전해질 막을 형성한 경우보다 결함이 거의 존재하지 않으며 기공크기가 작고 고르게 분포함을 확인할 수 있다.

또한 코팅에 따른 전해질 막의 두께 변화 및 치밀화의 정도를 알아보기 위하여 YSZ slurry 코팅 회수에 따른 표면 및 단면의 미세구조 변화를 Fig. 5. 에 나타내었다. Slurry coating 회수에 비례하여 전해질 막의 두께는 5 μm 씩 증가하나 표면의 미세구조 변화로 보아 코팅 회수가 증가하더라도 표면의 기공 분포에는 큰 변화가 없는 것으로 보아 반복적인 slurry 코팅 방법으로는 완전히 치밀한 막을 합성할 수 없음을 확인하였다.

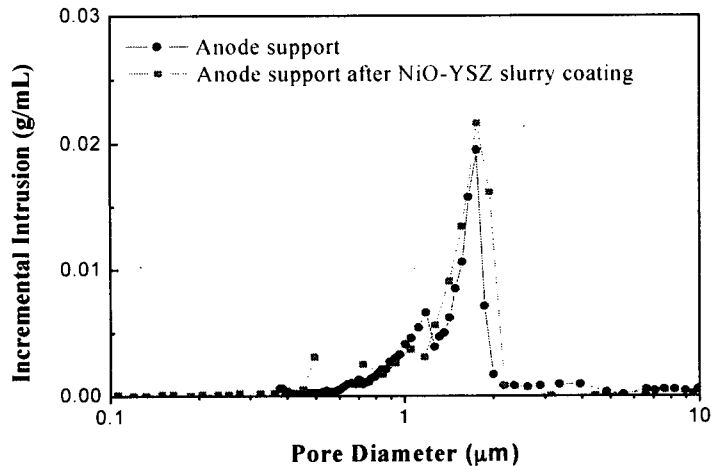


Fig. 3. Pore size distributions of the extruded anode support and the anode support coated with NiO-YSZ slurry.

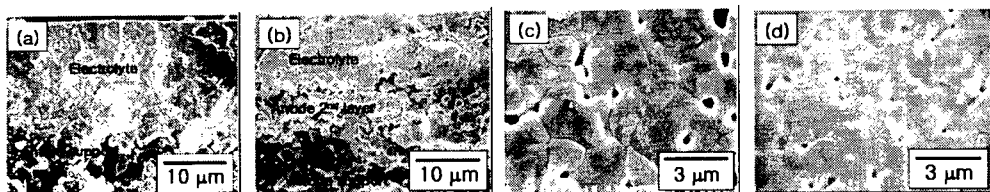


Fig. 4. SEM micrographs of the coated anode support : (a)/(c) electrolyte layer without 2nd anode layer and (b)/(d) electrolyte layer with 2nd anode layer.

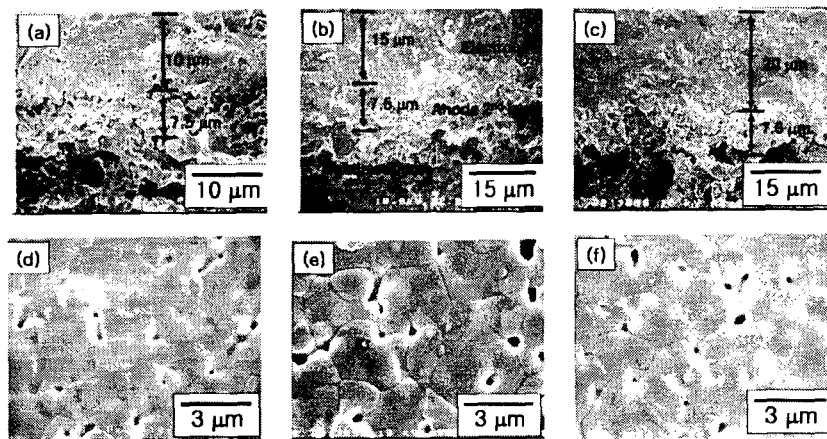


Fig. 5. SEM micrographs of the YSZ layer on the anode support as a function of coating times : (a) 1 time, (b) 2 times, and (c) 3 times.

따라서 anode support의 표면을 NiO-YSZ slurry coating 및 YSZ slurry 1회 코팅을 한 후 YSZ sol을 2회 코팅하여 전해질 막의 합성 조건을 최적화 하였으며 Fig. 2d. 및 Fig. 2h. 와 같은 16 μm의 얇고 치밀한 전해질 막을 합성할 수 있었다.

4. 결론

습식법에 의한 전해질 박막화 공정개발에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 압출 성형한 NiO-YSZ 지지체에 표면개질용 2차 음극층을 형성하여 결합이 거의 존재하지 않으며 평균 기공크기가 0.5 μm인 음극 지지체를 제조하였다.
2. YSZ slurry의 코팅 회수에 비례하여 전해질 막의 두께는 5 μm 씩 증가하였으나 반복적인 slurry 코팅만으로는 치밀한 전해질 막을 형성할 수 없었다.
3. YSZ slurry 1회 코팅과 YSZ sol 3회 반복 코팅에 의하여 두께 16 μm의 치밀한 전해질 막을 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. Seung-Goo Kim, Sung Pil Yoon, Suk Woo Nam, Sang-Hoon Hyun and Seung-Ahn Hong, "Fabrication and characteristics of a YSZ/YDC composite electrolyte by sol-gel coating method," J. Power Sources, 110(2002) 222-228.
2. Jinsoo Kim, Y. S. Lin, "Sol-gel synthesis and characteristics of yttria stabilized zirconia membranes", J. Membrane Science, 139(1998) 75-83.
3. N. Q. Mihn, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1995.
4. S. H. Hyun, S. G. Kim and W. S. Jang, "Synthesis of Electrolyte Films for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells by Sol-Gel-Coating and their Characteristics," J. Korean Ceram Soc., 36[4] 391-402(1999).