

졸-겔 코팅에 의한 저온형 고체산화물 연료전지용 전해질막의 합성 및 특성

현상훈 · 김승구 · 장운석
연세대학교 세라믹공학과
(1999년 1월 7일 접수)

Synthesis of Electrolyte Films for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells by Sol-Gel Coating and Their Characteristics

Sang Hoon Hyun, Seung Goo Kim and Woon Suk Jang

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received January 7, 1999)

초 록

혼합전도성을 갖는 YDC(yttria doped ceria : $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$) 고체전해질 기관상에 YSZ(yttria stabilized zirconia : $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$) 박막을 코팅한 저온형 고체산화물 연료전지용 복합전해질의 제조 및 특성에 대하여 연구하였다. YSZ 중합졸을 스핀코팅한 후 600°C에서 열처리 한 YSZ 박막의 두께(t)는 졸의 농도(C)에 따라 직선적으로 증가한 반면에 0.99 mol/l 졸을 사용하였을 때 스핀속도(ω)에 따른 두께감소는 $\ln t = 9.49 - 0.53 \ln \omega$ 의 식으로 표현될 수 있었다. 코팅시 졸의 농도와 회전속도를 각각 0.99 mol/l 이하 그리고 1000 rpm 이상으로 하였을 때 막 표면에 미세균열이 존재하나 다층 코팅함으로써 전해질 특성을 발휘할 수 있는 YSZ/YDC 복합전해질막을 얻을 수 있었다. YSZ 중합졸(0.99 mol/l)을 2000 rpm으로 5회 반복 코팅한 후 1400°C에서 2시간 열처리하였을 때 1 μ m 정도 두께의 치밀한 YSZ 박막을 얻을 수 있었으며 박막과 기관 사이의 결합도 매우 우수하였다. 복합전해질을 이용한 H_2/O_2 단전지의 개회로 전압은 800°C와 900°C에서 각각 0.79~0.82 V와 0.75~0.77 V 정도이었으며 YSZ 박막 두께(1 μ m)에 대한 YDC 기관 두께(0.28~2.22 mm)의 비가 증가할수록 개회로 전압도 증가하였다.

ABSTRACT

Characteristics of composite electrolytes which were prepared by coating a thin film of YSZ (yttria stabilized zirconia : $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$) on YDC (yttria doped ceria : $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$) with mixed conductivity have been investigated in order to develop the low-temperature solid oxide fuel cell. The thickness (t) of spin-coated YSZ thin films after the heat-treatment at 600°C was increased proportionally to the sol concentrations (C), while the decrease in its thickness with the spin rate (ω) could be expressed in the equation of $\ln t = 9.49 - 0.53 \ln \omega$ (0.99 mol/l sol conc.). When the sol concentration and the spin rate being less than 0.99 mol/l and higher than 1000 rpm, respectively, reliable YSZ/YDC composite electrolytes could be obtained by multi-coating although several micro-cracks were observed in singly coated YSZ film surfaces. The dense YSZ film with 1 μ m thickness was prepared by coating of 0.99 mol/l YSZ sol five-times at 2000 rpm followed by heat-treatment at 1400°C for 2 h. The adhesion between YSZ film and YDC substrate was found to be very good. The open circuit voltages of H_2/O_2 single cell with YSZ/YDC composite electrolytes were 0.79~0.82 V at 800°C and 0.75~0.77 V at 900°C. The open circuit voltage was inversely proportioned to the thickness ratio of YSZ thin film (1 μ m) to YDC substrate (0.28~2.22 mm).

Key words : Low-temperature SOFC, Composite electrolyte, Polymeric YSZ Sol, Sol-gel spin coating, Open circuit voltage

1. 서 론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell : SOFC)의

전해질 물질로 주로 사용되고 있는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia : YSZ)는 산소이온 전도도가 상대적으로 낮기 때문에 1000°C 정도의 높은

온도에서 작동하게 된다. 그러나 작동 온도가 높을수록 기체 밀봉이 어렵고 단일 비용이 상승할 뿐만 아니라 구성요소를 이루고 있는 성분들간의 상호 확산이나 화학 반응이 활발해져서 전지 수명의 단축 등과 같은 여러 가지 문제점들이 발생하게 된다.^{1,2)} 따라서 SOFC의 작동 온도를 800°C 정도로 낮출 수 있다면 이상에서 언급한 문제점들을 최소화할 수 있을 뿐 아니라 현재 연결재 물질로 사용되고 있는 lanthanum chromate 계열의 세라믹스들 보다 가공이 용이하고 경제적인 Inconel 등의 내열 합금을 연결재로 사용할 수 있어서 제조 단가도 현저히 낮출 수 있다.

SOFC의 작동온도를 낮추기 위해서는 기존의 YSZ 대신 산소이온 전도도가 우수한 새로운 전해질 물질을 사용하거나 후막 형태의 얇은 전해질을 사용함으로써 전해질 저항을 감소시킬 수 있는 방안 등이 제시되고 있다. YSZ에 대한 대체 전해질 물질로서는 도핑한 세리아(doped ceria), 스칸디아 안정화 지르코니아(ScSZ), 그리고 BaCeO₃와 같은 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 이온 전도도가 매우 높은 도핑한 세리아(일례로 yttria doped ceria: YDC)는 기계적 물성이 비교적 우수하고 다른 구성 요소들과의 반응성도 낮을 뿐만 아니라 여러 가지 3가 양이온의 산화물들과 넓은 조성 범위에서 쉽게 고용체를 형성하므로 전기적/기계적 물성 조절이 용이하여 가장 유망한 대체 전해질 물질로 평가되고 있다.³⁻⁶⁾ 그러나 세리아는 고온의 환원 분위기에서 4가의 양이온이 3가로 환원되면서 전지 성능 저하의 원인이 되는 전자 전도성이 나타날 뿐 아니라 격자 내의 산소가 빠져나가면서 기공이 형성되고 동시에 부피 변화를 수반한 상변화가 일어나서 재료가 파괴되는 등 문제점들을 갖고 있다.⁷⁾

세리아계 세라믹스의 안정성을 증진시키려면 내환원성을 향상시켜야 하는데 그 한가지 방안이 세리아 전해질에 순수한 산소이온 전도체인 YSZ 박막을 코팅한 복합전해질을 합성하는 것이다. Virkar⁸⁾와 Marques 등^{9,10)}은 각각 복합전해질을 사용한 SOFC 단전지(single cell)의 성능이 코팅을 하지 않은 세리아를 전해질로 사용한 단전지보다 우수함을 이론적으로 예측하였다. Yahiro 등¹¹⁾은 RF-스퍼터링으로 YSZ를 코팅한 복합전해질을 제조하여 YSZ 코팅이 단위전지의 성능 향상에 기여함을 입증하였으며, 또한 Eguchi 등¹²⁾과 Mehta 등¹³⁾도 각각 RF-ion plating 법과 EVD 법을 이용하여 우수한 성능의 복합전해질을 제조한 바 있다. 그러나 이들이 사용한 코팅 공정은 고가의 장비나 출발물질이 요구될 뿐 아니라 기판의 형태 및 크기가 제한되는 방법이기 때문에 저온형 SOFC의 실용화를 위해서는 경제적으로 복합전해질을 제조할 수 있는 효율적인 공정 개발이 이루어져야 할 것

이다.

줄-겔법에 의한 박막 코팅 기술은 스퍼터링이나 EVD 법과 같은 기상법에 비해 저온 공정으로서 고가의 장비나 출발물질을 필요로 하지 않으면서도 다양한 조성의 고순도 박막제조 및 막의 미세구조 제어면에서 용이할 뿐 만 아니라 기판의 형태 및 크기에 있어서도 제한을 덜 받는다. YSZ 박막 코팅을 위한 YSZ 중합졸은 일반적으로 가수분해가 빠르게 진행되는 전이금속 알콕사이드의 경우에서와 같이 가수분해 속도 및 분자구조 제어를 위하여 착화제를 사용하여 제조하는 것이 일반적이다. 그러나 최근 Mehta¹⁴⁾와 Chiba 등¹⁵⁾이 줄-겔 코팅에 의한 복합전해질 제조에 관한 연구 결과를 보고한 바 있으나 복합전해질 제조에 적합한 코팅용 졸의 합성 및 코팅 공정에 대한 최적화는 이루어져 있지 않다.

본 연구는 저온형 SOFC용 복합전해질 개발을 위한 기초 연구로서 부분 가수분해법으로 합성한 YSZ 조성의 중합졸을 혼합전도성 YDC 전해질 기판상에 스핀코팅하여 YSZ/YDC 복합전해질을 제조할 수 있는 공정을 최적화 하였다. 또한 복합전해질을 이용한 단전지에서 YDC 기판 및 YSZ 박막의 두께 변화에 따른 개회로 전압의 변화를 측정함으로써 저온형 SOFC용 전해질로서 줄-겔법을 이용하여 제조한 복합전해질의 사용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 코팅용 YSZ 중합졸의 제조

세리아의 내환원성을 증진시키기 위한 YSZ 박막 코팅용 중합졸은 착화제를 사용하여 금속 알콕사이드를 부분 가수분해시켜 제조한 착체졸로서 상온에서 안정한 입방정인 8 mol%의 이트리아로 안정화시킨 지르코니아((ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08})에 해당하는 조성을 가지며 다음과 같은 공정을 거쳐 합성되었다. 출발물질로 사용한 zirconium n-butoxide butanol complex(Alpha, USA)는 점도가 높고 공기중의 수분과 매우 쉽게 반응하는 등 다루기가 어렵기 때문에 수분과의 접촉을 억제하고 작업성을 부여하기 위하여 먼저 물벼루 알콕사이드의 15배에 해당하는 2-propanol(Yakuri Pure Chemical Co., Japan)에 희석시켰다. 이 용액을 밀폐된 용기에 넣고 교반시키면서 착화제로 사용한 초산(Duksan Pure Chemical Co., Korea)을 알콕사이드에 대해서 몰비가 1:2가 되도록 주사기를 이용하여 투입하였다. 착화제가 투입된 후 물과 촉매로 사용한 질산(Junsei Chemical Co., Japan)이 각각 알콕사이드에 대하여 1:2 및 1:1.2가 되도록 칭량하여 2-propanol 과 혼합한 용액을 다시 주사기로 투입하였는데 이때 합성 지르코니아 중합졸 내에

서 알콕사이드와 2-propanol의 비는 1:30 이었다. 마치 탁으로 질산 이트륨(Aldrich Chemical Co., USA)의 2-propanol 용액을 첨가하였는데 용액의 농도는 금속이온 대 알콜의 비가 알콕사이드 대 알콜의 비와 동일한 1:30로 하였으며, 지르코늄 대 이트륨의 비가 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 에 해당하도록 조절하였다.

합성이 끝난 졸은 0.5 μm 크기의 기공을 가지는 필터(Millipore, Millex-SR, USA)를 이용하여 합성 과정에서 알콕사이드와 공기중 수분과의 직접적인 반응에 의해 생성된 고형분을 제거하였다. 진공증발장치를 이용하여 졸의 용매를 증발시켜 0.37~2.78 mol/l의 농도 범위에서 점도 및 고형함량이 다른 다양한 졸을 합성하였으며 합성한 졸은 밀폐용기에 담아서 4°C 이하의 냉장고에서 보관하였다. 졸의 점도 측정에는 small sample adapter가 부착된 B형 점도계(Brookfield, DV-II+, UK)를 사용하였으며 졸의 농도는 일정 부피의 졸을 공기중에서 건조시켜 제조한 xerogel을 600 °C에서 2시간 동안 열처리한 후 무게를 달아 결정하였다. 열처리한 xerogel의 상분석에는 XRD(D/Max 3, Rigaku, Japan)장비를 이용하였다.

2.2. 스펀코팅법에 의한 복합전해질의 제조

혼합전도성 전해질 기판 제조용 20 mol%의 이트리아가 첨가된 세리아($Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$) 분체는 문헌상에 발표된 옥살레이트 공침법으로 합성하였다.^{16,17)} 지름 3.5 cm인 디스크 형태의 시편은 600°C에서 2 시간 동안 열처리하여 얻은 YDC 분체를 일축가압하여 성형한 다음 CIP 장치(CIP 2260, ABB Autoclave, USA)를 이용하여 20000 psi의 압력으로 등축가압하여 제조하였다. 또한 가압성형법으로 제조할 수 없는 300 μm 이하의 얇은 두께를 갖는 기판 제조를 위하여 테이프 캐스팅을 실시하였다. 테이프 캐스팅에 사용한 슬러리의 조성이 Table 1에 제시되었다. 캐스팅시 진공증발장치를 이용하여 탈포와 동시에 슬러리의 점도를 캐스팅에 적합한 5000~6000 cP로 조절하였고 블레이드 높이는 1.1 mm로, 캐스팅 속도는 4 mm/sec로 하였으며 캐스팅 후 하루 이상 공기중에서 건조한 후 소결하였다. 가압성형한 기판과 테이프 캐스팅한 기판은 모두 1500°C에서 2 시간 동안 소결하였으며 소결 후 지름은 약 2 cm 정도이었고 모두 98% 이상의 상대밀도를 보여주었다. 가압성형한 기판의 두께는

사포로 연마하여 0.83~2.22 mm로 조절하였고 기판들은 코팅할 면을 1 μm 의 입도를 갖는 다이아몬드 페이스트로 연마하였다.

YSZ 박막 코팅은 스펀코팅장비(Laurell, WC-200-4NPP, USA)를 이용하여 상온의 공기분위기에서 500~3000 rpm의 속도로 1 분간 실시하였다. 코팅이 끝난 시편은 상온의 대기중에서 2시간 이상 건조한 후 600°C에서 2시간 동안 전열처리(pre-heat-treatment)하였다. 전열처리시 유기물의 급속한 분해와 코팅층과 기판의 열팽창계수 차이에 의한 균열 발생을 억제하기 위하여 승온속도는 1°C/min으로 하였다. 전열처리가 끝난 박막은 SEM(S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하여 코팅층의 단면 및 표면 미세구조를 관찰하였다. 박막의 두께를 조절하기 위하여 600°C에서 전열처리한 시편 위에 다시 코팅을 실시하는 공정을 5회까지 반복하였다. 복합전해질의 최종 열처리는 1400°C에서 2시간 동안 실시하였으며 XRD로 박막의 결정상 및 기판과의 반응에 의한 계

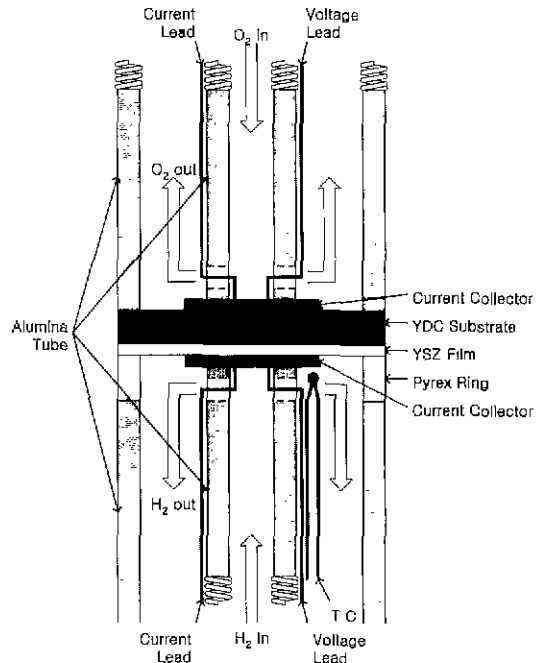


Fig. 1. Electrolyte testing apparatus used to measure OCV.

Table 1. Slurry Composition for Tape Casting of YDC Matrixes

Materials	Solid		Solvent		Binder	Pasticizer	Dispersant	Homogenizer
	YDC powder	Toluene	2-propanol		Polyvinylbutyral	Dibutylphthalate	Fish oil	Triton-x
Content	100 g	45 ml	90 ml		20 g	20 ml	2 ml	2 ml

면 2차상의 생성 여부를 확인하였고 SEM을 이용하여 복합전해질의 표면과 단면 미세구조를 관찰하였다.

2.3. 복합전해질의 성능평가

복합전해질의 성능 평가를 위하여 Fig. 1에 제시한 장치를 이용하여 단전지의 개회로전압(Open circuit Voltage : OCV)을 측정하였다. 산화제 및 연료 기체로는 각각 산소 및 ice bath로 온도를 유지시킨 0°C의 포화조를 통과한 수소를 각각 250 cc/min의 속도로 공급하여 사용하였으며 기체의 밀봉에는 Pyrex링을 이용하였다. 단전지의 양극과 음극은 모두 백금 페이스트(TR-706, Tanaka, Japan)를 지름 약 8 mm의 원형으로 스크린 프린팅하였다. 집전체로는 백금 메쉬(99.95%, Johnson Mathey, USA)를, 전압 및 전류선은 고순도 백금선을(>99.9%, Pyromation, USA) 각각 사용하였다. 단전지 및 집전체의 지지체로는 치밀한 알루미늄 튜브가 사용되었으며 기체 밀봉 및 전극 접촉을 향상시키기 위해서 지지체로 사용한 알루미늄 튜브들이 모두 용수철을 이용하여 눌러지도록 제작되었다. OCV 측정에는 multimeter(2000, Keithley, UK)를 이용하였고 측정 온도 범위는 700~1000°C 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. YSZ 중합졸

본 연구에서 복합전해질 제조에 사용한 YSZ 중합졸의 물성을 Table 2에 제시하였다. 초산 및 질산을 각각 착화제 및 촉매로 사용하여 알콕사이드를 부분 가수분해시켜 제조한 YSZ 졸은 용매를 증발시켜 농도를 0.37 mol/l에서 2.78 mol/l로 증가시킬 때까지 초기 부피의 약 25%가 되도록 농축시켰어도 겔화 되거나 침전이 형성되지 않는 매우 안정한 졸로 확인되었다. 또한 이상의 졸들은 모두 밀폐용기에 넣어 4°C의 냉장고에서 보관할 경우 6개월 이상 점도 변화를 거의 관찰할 수 없었다. Fig. 2는 YSZ 중합졸의 농도 및 전단속도에 대한 점도

Table 2. Characteristics of Various YSZ Sols

Sol	Concentration (mol/l)	Density (g/cc)	Viscosity* (cP)
A1	0.37	0.87	3.25
A2	0.52	0.89	4.05
A3	0.68	0.93	4.50
A4	0.82	0.95	5.15
A5	0.99	0.99	5.85
A6	1.24	1.02	7.45
A7	2.78	1.20	67.5

*Values at room temperature & 60 rpm shear rate

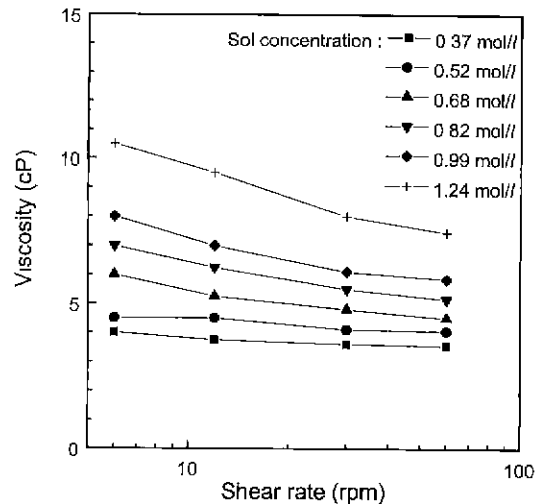


Fig. 2. Viscosity variations of YSZ sols with solid content and shear rate.

의 변화 측정 결과이다. Fig. 2에 의하면 본 연구에서 초산과 질산을 각각 착화제 및 촉매로 사용하여 합성한 YSZ 중합졸은 농도가 0.52 mol/l 이하일 때에는 농도에 따른 점도의 변화가 거의 없지만 농도가 증가할수록 전단속도가 빠를수록 점도가 낮아지는 shear thinning 현상이 나타나기 시작하며 농도가 1.24 mol/l 이상이 되면 전단속도 증가에 따라 점도가 급격하게 감소하는 경향을 가진다. Table 2에서 A7 졸은 60 rpm 일 때 점도가 67.5 cP에 달하고 낮은 전단속도에서는 기기의 측정 범위를 벗어나는 높은 점도를 나타내기 때문에 Fig. 2에는 표시하지 않았다. Maki 등¹⁸⁾에 의하면 중합졸이 박막이나 섬유 제조에 적합하기 위해서는 졸을 이루고 있는 입자가 선형으로 이루어져 있어야 한다. 졸의 입자가 선형일 경우에는 입자가 쉽게 미끄러질 수 있기 때문에 건조 단계에서 겔 내부에 응력이 적게 발생하지만 구형 입자나 3차원 망목구조로 이루어진 졸을 건조시킬 경우에는 겔 내부에 응력이 크게 형성되어 균열이 야기되기 때문이다. 선형 입자로 이루어진 졸은 전단속도에 따른 점도 변화가 거의 없는 Newtonian 거동을 하지만 구형 입자로 이루어진 졸이나 3차원 망목구조를 가지는 졸은 shear thinning 현상을 보인다. 따라서 Fig. 2로 부터 Table 2의 중합졸들은 초기에는 선형 입자로 이루어져 있었으나 농축이 진행될수록 3차원 망목구조가 형성되면서 shear thinning 현상이 나타나기 시작하며 농도가 1.24 mol/l 이상이 되면 3차원 망목구조가 상당히 진행되어 shear thinning 현상이 더욱 두드러짐을 알 수 있었다.

졸의 입자구조를 판단하는 또 하나의 기준이 환산점

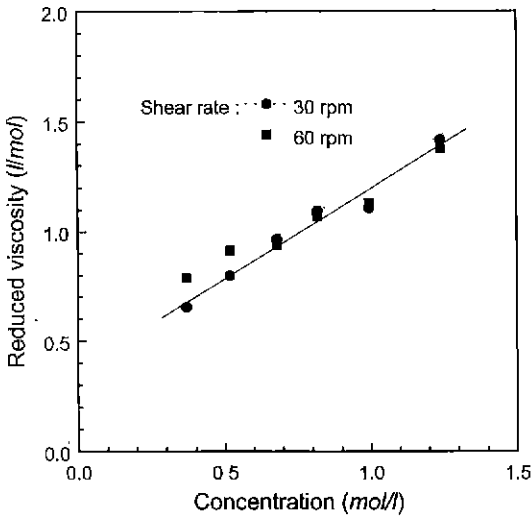


Fig. 3. Reduced viscosity of YSZ sols as a function of sol concentration.

도(reduced viscosity)이다. 환산점도란 졸의 점도와 분산매의 점도, 그리고 졸의 농도의 함수로써 Sakka 등¹⁹⁾에 따르면 선형 입자로 이루어진 졸은 Eq.(1)과 같은 Huggins 식을 따르는 거동을 하기 때문에 졸의 농도에 대한 환산 점도의 변화가 직선으로 나타난다.

$$\frac{(\eta - \eta_0)/\eta_0}{C} = kC \quad (1)$$

Eq.(1)에서 η (cP)는 졸의 점도, η_0 (cP)는 분산매의 점도, C(mol/l)는 졸의 농도, k는 비례상수이며 왼쪽 항이 환산점도에 해당한다. Fig. 3은 본 연구에서 사용한 졸이 농도가 1.24 mol/l 이하인 동안은 농도에 따른 환산 점도의 변화가 거의 직선의 관계를 가지고 있음을 보여준다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 A1~A6의 졸들은 농도가 증가할수록 3차원 망목구조가 형성되면서 shear thinning 현상이 나타나기 시작하지만 그 정도가 작기 때문에 졸 농도 1.24 mol/l 이하에서는 농도에 대한 환산 점도의 변화가 직선의 거동을 보이는 것으로 생각된다. 이후의 실험에서 복합전해질 제조를 위한 YSZ 박막 합성에는 점도가 너무 높은 A7 졸을 제외한 A1~A6 졸들만을 사용하였다.

3.2. 스피코팅 조건과 YSZ 박막의 미세구조

A1~A6의 졸들을 2000 rpm 으로 스피코팅하여 제조한 YSZ 박막을 600°C에서 열처리한 후 박막의 표면 및 단면 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과는 Fig. 4와 같다. 박막의 표면 미세구조에서는 농도가 1.24 mol/l인

A6 졸로 제조한 박막을 제외하고는 모두 기판에 존재하는 기공이나 스크래치 등에 의하여 발생한 것으로 생각되는 균열들이 발견되었지만 이들이 모두 코팅된 상태로 존재하였고 박막층이 2차원적인 연속성을 보여주고 있다. 반면 A6 졸로 제조한 박막에서는 균열들이 서로 연결되어 있었는데 이것은 비록 Fig. 3 에서와 같이 환산점도가 졸의 농도에 대해서 직선의 관계식을 보이기 는 하지만 코팅에 사용한 졸 입자가 상당부분 3차원 망목구조를 이루고 있기 때문에 건조도중 발생하는 응력을 견디지 못해서 일어난 현상으로 생각된다. 한편 단면 미세구조는 모든 경우에 있어서 모두 기판과 박막 사이의 접합이 우수하고 고른 두께를 가지는 것으로 나타났다. Meyerhofer²⁰⁾에 따르면 스피코팅법으로 제조한 졸-겔 박막의 경우 박막의 두께는 졸의 농도에 비례하고 회전속도의 2/3 승에 반비례한다. Fig. 5는 Fig. 4의 단면 미세구조 사진으로부터 측정된 YSZ 박막의 열처리 후 두께를 졸 농도의 함수로 표시한 것으로써 Meyerhofer가 예측한 바와 같이 박막의 두께(t)가 졸의 농도(C)에 대하여 직선적(t=208 C)으로 변화함을 알 수 있다.

졸의 농도가 0.99 mol/l인 A5 졸을 이용하여 회전속도를 변화시켜가면서 제조한 YSZ 박막의 600°C 열처리 후 회전속도에 따른 막의 두께변화를 측정된 결과는 Fig. 6과 같다. 500 rpm의 회전속도로 코팅한 박막은 두께가 매우 두껍고 오차의 범위가 크기 때문에 Fig. 6에 제시하지 않았다. Fig. 6에서 박막의 두께는 회전속도(ω)에 대해서 $\ln t = 9.49 - 0.53 \ln \omega$ 의 식으로 표현할 수 있었으며, 회전속도의 -2/3 승에 비례할 것이라는 Meyerhofer의 예측과는 차이가 있다. Meyerhofer의 모델이 스피코팅 도중 졸의 농도에 변화가 없다고 가정하였지만 실제로는 코팅과정에서 젤화가 시작되기 전까지 졸의 농도가 점진적으로 증가하기 때문에 이러한 오차가 발생한 것으로 보여진다. 회전속도에 따른 박막의 표면 및 단면 미세구조 변화를 Fig. 7에 제시하였다. 500 rpm 으로 코팅한 박막의 경우는 표면에 균열이 발생하였으며 단면 미세구조에서도 박막이 기판에서 분리되는 것을 관찰할 수 있었는데 이것은 코팅층의 두께가 너무 두꺼워서 건조 도중 발생한 응력을 견디지 못하여 일어난 현상으로 생각된다. 한편 1000 rpm 이상의 회전 속도로 코팅한 YSZ 박막들은 Fig. 4 (a)~(e)의 경우와 마찬가지로 잘 발달된 단면 미세구조와 코팅층이 2차원적인 연속성을 갖는 표면 미세구조를 보여주지만 기판의 결함으로 인해 발생한 것으로 여겨지는 고립된 균열들이 표면 미세구조에서 발견되었다.

이상의 결과로부터 YSZ 박막의 미세구조에는 졸의 농도와 스피코팅시 회전속도 뿐 아니라 기판의 미세구조에도 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 따라서 복합

전해질 제조를 위한 코팅용 졸로는 동일한 회전속도에
서 2차원적인 연속성을 가지면서 가장 두꺼운 코팅층을
얻을 수 있는 A5 졸을 선정하였으며 코팅 속도는 2000

rpm으로 고정하였다.

3.3. 복합전해질의 미세구조

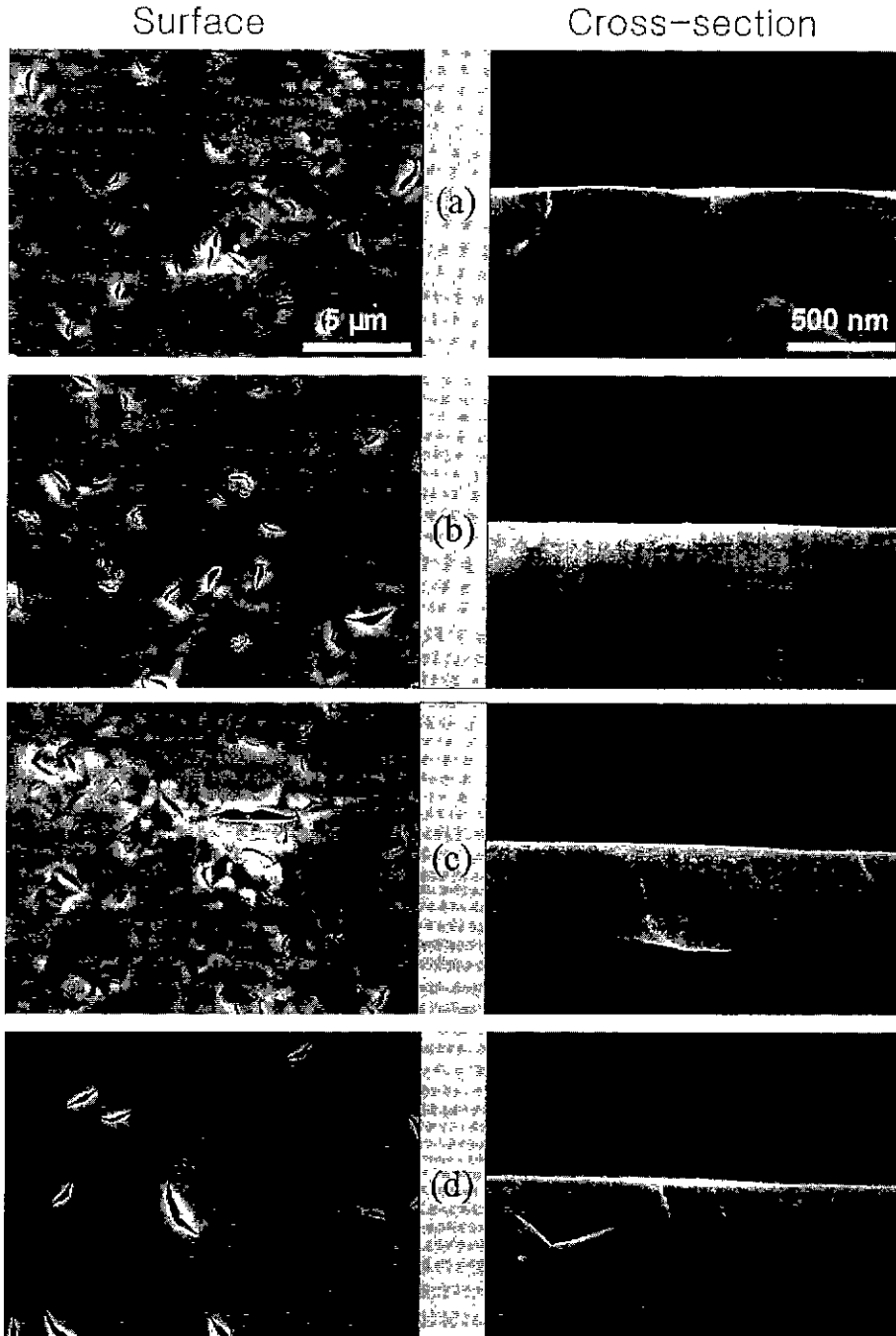


Fig. 4. Surface and cross-sectional SEM micrographs of YSZ films heat-treated at 600°C for 2 h after coated at 2000 rpm with different YSZ sol concentrations : (a) 0.37 mol/l, (b) 0.52 mol/l, (c) 0.68 mol/l and (d) 0.82 mol/l.

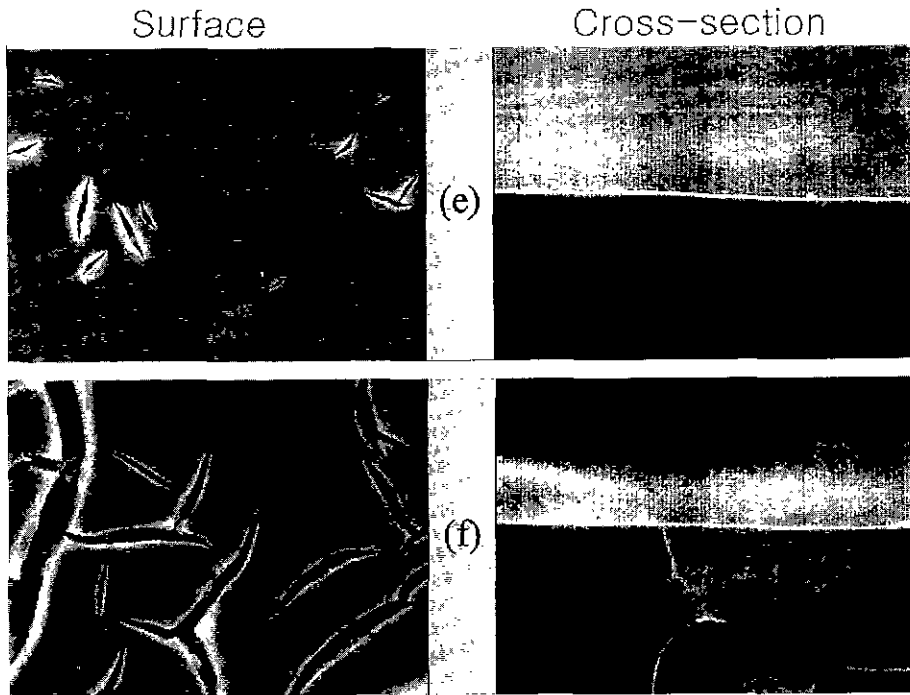


Fig. 4. Continued. (e) 0.99 mol/l and (f) 1.24 mol/l.

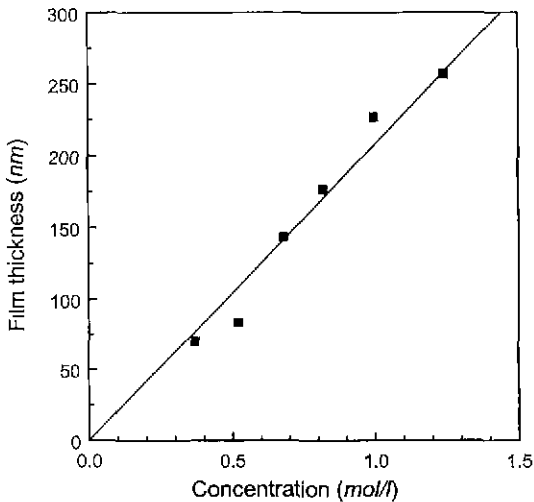


Fig. 5. YSZ film thickness heat-treated at 600°C as a function of sol concentration.

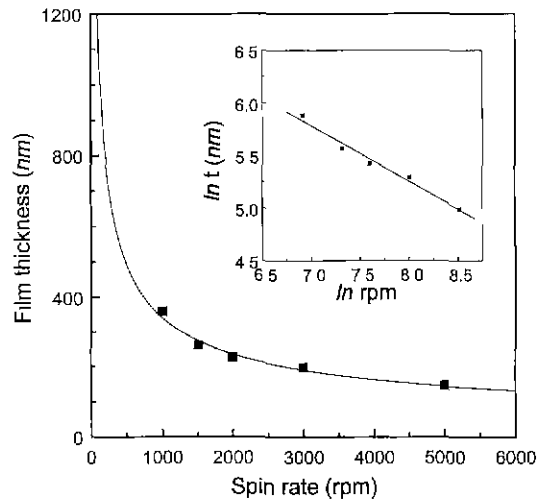


Fig. 6. YSZ film thickness heat-treated at 600°C as a function of spin rate.

열처리가 끝난 복합전해질의 코팅된 면을 XRD 분석한 결과를 900°C에서 열처리한 xerogel 및 600°C에서 하소한 기관 제조에 사용한 YDC 분체의 XRD 분석 결과와 함께 Fig. 8에 제시하였다. Fig. 8에서 YSZ 중합졸을 건조시켜 제조한 xerogel 은 매우 낮은 온도에서도

모두 정방정 지르코니아상으로 이루어졌으며 YDC 분체 또한 정방정 세리아상으로 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 복합전해질의 XRD 분석 결과로부터 YSZ 박막과 YDC 기관 사이에는 계면 반응이 거의 일어나지 않았음을 확인하였다.

Fig. 9는 5회 반복 코팅하여 제조한 복합전해질을 1400°C에서 2 시간 동안 열처리한 후 표면 및 단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 최종 열처리가 끝났을 때 박막의 두께는 1 μm 정도이었으며 Fig. 4나 Fig. 7의

600°C 열처리 후 발견되던 균열들이 많이 소멸되었을 뿐만 아니라 박막을 이루고 있는 입자들간의 결합이 치밀하고 기판과 박막의 결합 상태도 계면을 거의 구분할 수 없을 정도로 매우 우수하였다. Mehta 등¹³⁾은 상온에

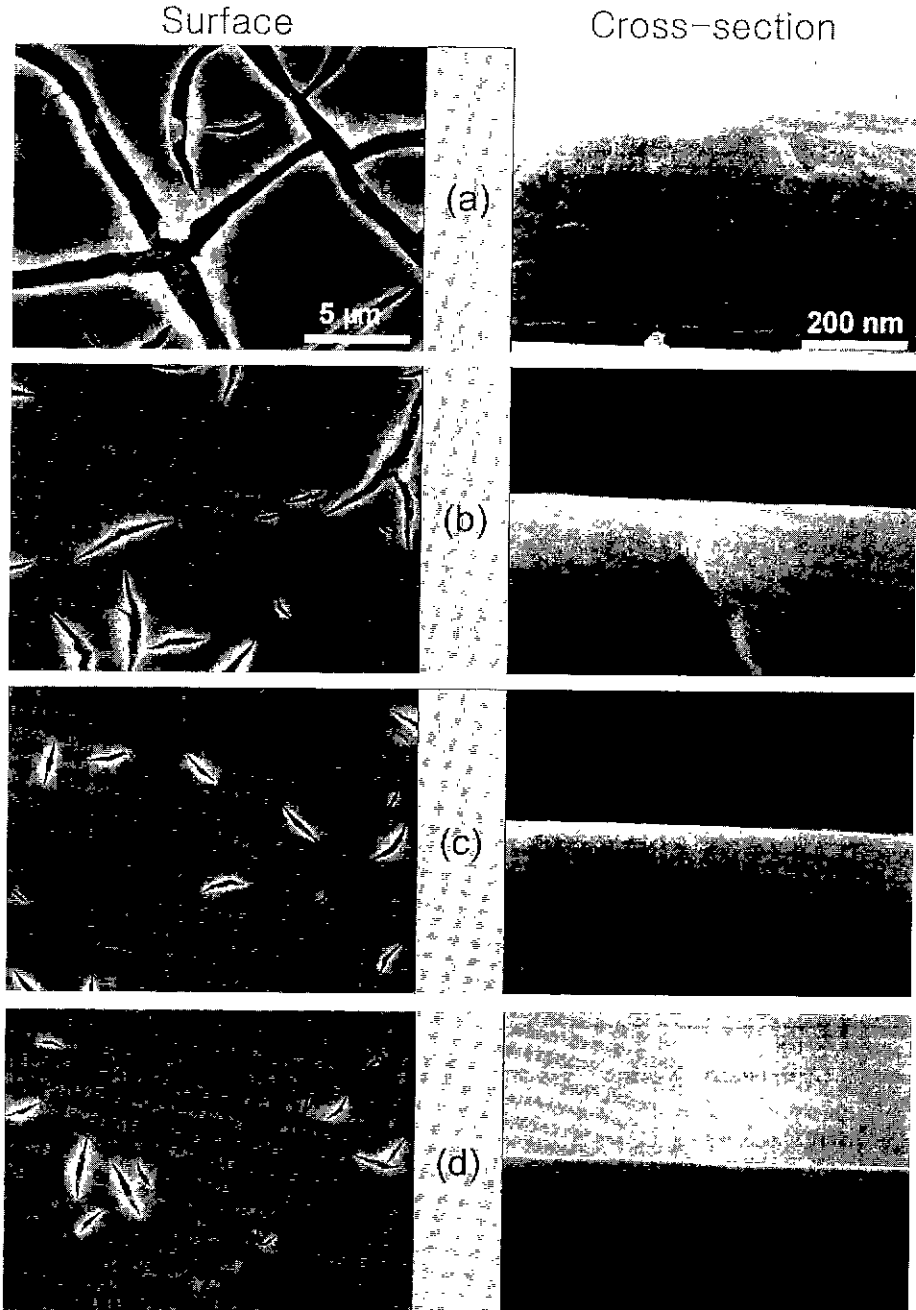


Fig. 7. Surface and cross-sectional SEM micrographs of YSZ films heat-treated at 600°C for 2 h after coated with 0.99 mol/l YSZ sol at different spin rpm : (a) 500 rpm, (b) 1000 rpm, (c) 1500 rpm and (d) 2000 rpm.

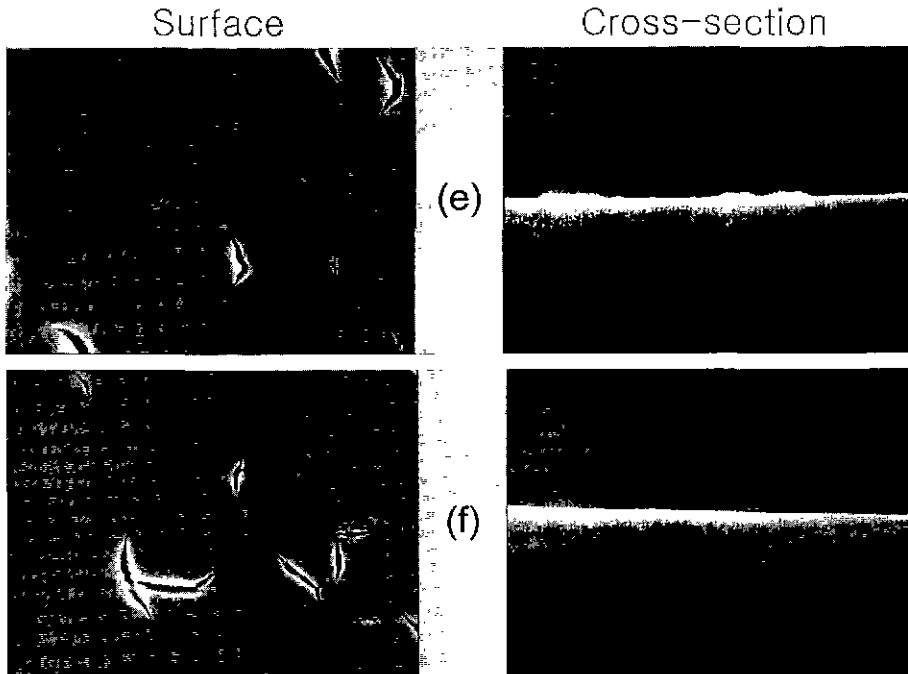


Fig. 7. Continued. (e) 3000 rpm and (f) 5000 rpm.

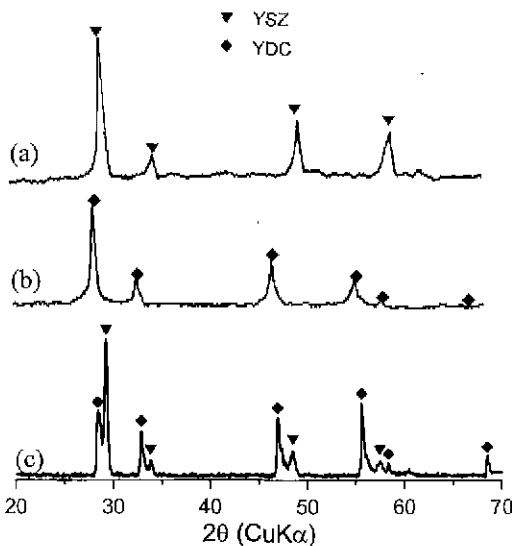


Fig. 8. XRD patterns of (a) YSZ xerogel heat-treated at 900°C, (b) YDC powders calcined at 600°C, and (c) YSZ/YDC composite electrolyte heat-treated at 1400°C for 2 h.

서 RF 스퍼터링으로 합성한 YSZ 박막을 900°C로 열처리하였을 때 표면 균열을 발견하였으며, 이 막을 다시 1500°C에서 열처리함으로써 균열을 없앨 수 있었다. 이

렇게 저온 합성한 박막에 균열이 발생하는 이유는 두 물질의 열팽창계수 차이 때문이다. YDC와 YSZ의 열팽창계수는 각각 $14.5 \times 10^{-6}/K$ 와 $10.8 \times 10^{-6}/K$ 로 상당한 차이가 있다. 기판과 박막의 두께차가 클 경우 기판은 박막의 열팽창에 영향을 받지 않는 반면 박막은 기판의 열팽창에 큰 영향을 받는다. 따라서 저온에서 합성한 박막은 승온 과정에서 열팽창계수가 큰 기판의 팽창으로 인해 인장응력을 받기 때문에 균열이 발생하기 쉬운 반면 본 연구에서와 같이 고온에서 합성된 박막은 냉각 과정에서 열팽창계수가 큰 기판의 수축에 의해 박막층이 압축응력을 받게 되기 때문에 Fig. 9 에서와 같이 균열이 비교적 적은 치밀한 표면 미세구조를 갖게되는 것으로 생각된다.

이상의 미세구조 관찰 결과 본 연구에서 YDC 기판 위에 졸-겔 스퍼코팅법으로 합성한 YSZ 박막은 1400°C 에서 열처리함으로써 치밀하고 박막을 이루고 있는 입자간의 결합은 물론 박막과 기판 사이의 결합도 매우 우수한 것으로 관찰되었기 때문에 YDC 의 내환경성 증진에 적합한 것으로 밝혀졌다. 또한 YSZ 박막의 미세구조는 참고문헌상의 EVD 나 스퍼터링등 고가의 장비를 요구하는 기상법으로 합성한 박막보다도 우수하였으므로 본 연구에서 개발한 YSZ 중합졸을 이용한 졸-겔 스퍼코팅법이 YSZ/YDC 복합전해질 합성에 매우 효과적인 방법임을 알 수 있었다.

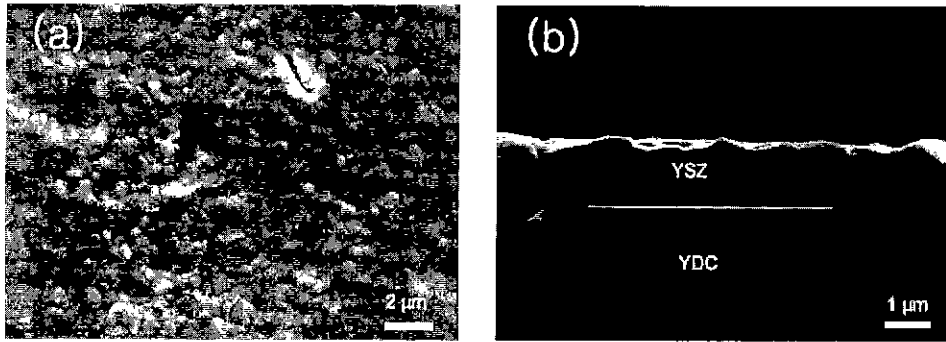


Fig. 9. SEM micrographs of (a) surface and (b) cross-section of the composite electrolyte (five times coated) heat-treated at 1400°C for 2 h.

3.4. 복합전해질 단전지의 OCV

복합전해질을 이용한 단전지의 온도 및 YDC 기판 두께에 대한 YSZ 박막 두께의 비에 따른 OCV 변화를 측정 한 결과를 Fig. 10에 제시하였다. Virkar⁸⁾와 Marques 등^{9,10)}이 이론적으로 예측한 결과에 의하면 복합전해질의 OCV는 YDC 기판 두께에 대한 YSZ 박막 두께의 비가 증가할수록 증가한다. 또한 Chiba 등¹⁶⁾은 동일한 두께의 GDC(Gadolinia doped ceria) 기판에 두께가 다른 Al₂O₃와 Sc₂O₃를 함께 도핑한 지르코니아 박막을 코팅함으로써 이들이 예측한 바와 같이 기판 두께에 대한 박막 두께의 비가 증가할수록 OCV가 증가함을 보고한 바 있다. 반면 Mehta¹⁴⁾ 등에 따르면 기판의 두께를 고정시킨 채 박막의 두께를 변화시켜도 단전지의 OCV가 변화하

지 않았다. 그러나 본 연구에서는 YSZ 박막의 두께를 약 1 μm 정도로 일정하게 하고 기판의 두께를 변화시켜 실험한 결과 Fig. 10 에서와 같이 오히려 YDC 기판 두께에 대한 YSZ 박막 두께의 비가 증가할 수록 OCV도 함께 감소하는 경향이 관찰되었다. Fig. 11은 800°C 및 900°C 에서 YSZ(1 μm) 박막이 코팅된 복합전해질 단전지의 OCV를 기판 두께의 함수로 표시한 것으로 이와 같은 경향이 잘 나타나 있다.

본 연구의 결과가 이론적인 예측 및 기판 두께를 고정 하고 박막 두께를 변화시켜 실험한 다른 연구 결과들과 상이한 경향을 보이는 원인으로서는 다음의 두 가지 이유를 예상할 수 있다. 하나는 Fig. 9의 박막 표면 미세구조에서 발견되는 YSZ 코팅층에 존재하는 균열의 영향이다. 그러나 본 연구에서는 박막의 두께를 고정시켰기 때

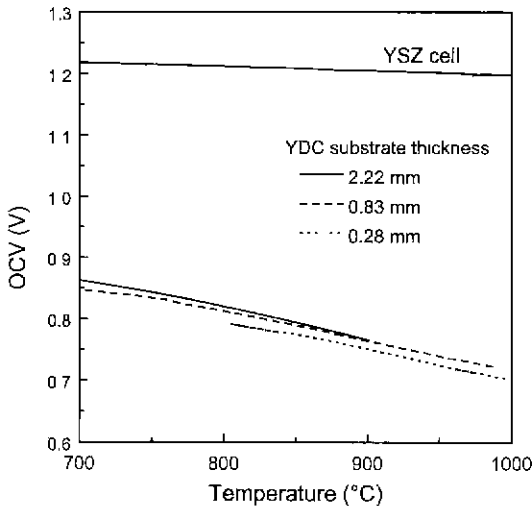


Fig. 10. OCV dependencies of YSZ single cell and composite electrolyte single cells with 1 μm thickness of YSZ layer on temperature and YDC substrate thickness.

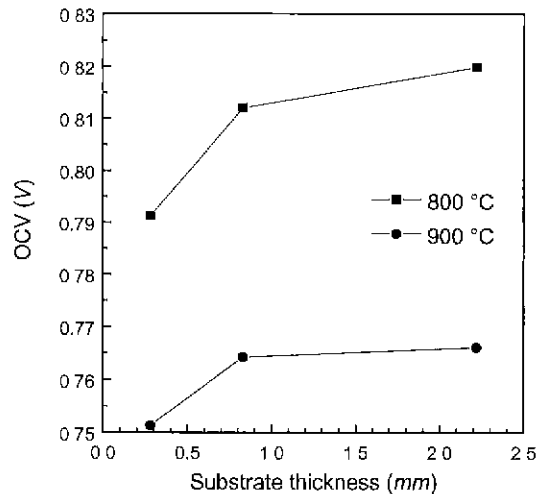


Fig. 11. OCV of composite electrolyte single cells with 1 μm thickness of YSZ layer as functions of YDC substrate thickness.

문에 코팅층의 균열로는 Fig. 11에서 관찰되는 경향성을 설명할 수 없다. 또 하나의 이유는 Virkar나 Marques 등이 이론적으로 순수한 이온전도체 코팅층과 혼합전도체 기판으로 이루어진 복합전해질 모델을 작성할 때 사용한 가정의 오류를 들 수 있다. 이들은 복합전해질에서 혼합전도체 기판내의 산소이온 농도구배가 전체적으로 일정하다는 기본 가정을 설정하고 모델을 작성하였다. 그러나 실제로 단전지 상태에서 혼합전도체 기판층 내부에는 상대적으로 산소이온 농도가 낮고 전자 농도가 높은 부분과 산소이온 농도가 높고 전자 농도가 낮은 부분이 서로 다른 산소농도구배를 가질 것으로 예측된다. 따라서 복합전도체의 전하전달기구를 설명하기 위해서는 Virkar 나 Marques 등이 사용한 순수 이온전도체와 혼합전도체의 2층(two layer) 모델이 아니라 순수 이온전도체와 산소이온 농도가 높은 층 및 산소이온 농도가 낮은 층 등 두 층으로 이루어진 혼합전도체 등 3층(three layer) 모델을 고려해야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

혼합전도성을 갖는 세리아계 YDC(yttria doped ceria : $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$) 기판상에 착제중합 YSZ(yttria stabilized zirconia : $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$) 졸을 스핀코팅하여 전자전도를 억제할 수 있는 YSZ 박막층을 갖는 YSZ/YDC 복합전해질이 제조되었다. YSZ 졸 합성시 초산과 질산을 각각 착화제와 촉매로 사용하였을 때 코팅에 적합한 선형구조의 입자들로 이루어진 안정한 졸의 제조가 가능하였다. YDC 기판 위에 YSZ 중합졸을 스핀코팅한 후 600°C에서 열처리 한 YSZ 박막의 두께(t)는 졸의 농도(C)에 따라 직선적으로 증가한 반면에 0.99 mol/l 졸을 사용하였을 때 스핀속도(ω)에 따른 두께감소는 $\ln t = 9.49 - 0.53 \ln \omega$ 의 식으로 표현될 수 있었다. 코팅시 졸의 농도와 회전속도를 각각 0.99 mol/l 이하 그리고 1000 rpm 이상으로 하였을 때 전해질 특성을 발휘할 수 있는 YSZ/YDC 복합전해질막을 얻을 수 있었으나 YDC 기판의 결합으로부터 야기된 표면 미세균열 발생을 완전히 억제할 수는 없었다.

복합전해질은 농도가 0.99 mol/l 인 YSZ 중합졸을 2000 rpm 으로 5회 반복 코팅한 후 1400°C에서 2시간 열처리하였을 때 1 μ m 정도 두께의 치밀한 YSZ 박막을 얻을 수 있었으며 박막을 이루고 있는 입자간의 결합은 물론 박막과 기판 사이의 결합도 매우 우수하였지만 전 열처리 과정에서 나타난 균열이 일부 잔존하였다. 산소 및 수소를 각각 산화제 및 연료기체로 사용하였을 때 복합전해질을 이용한 단전지의 개회로 전압은 800 °C 와 900°C 에서 각각 0.79~0.82 V와 0.75~0.77 V 정도이었

으며 YSZ 박막 두께 (1 μ m)에 대한 YDC 기판 두께(0.28~2.22 mm)의 비가 증가할수록 개회로 전압도 함께 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음. 본 연구에서 제조한 복합전해질을 이용한 SOFC 단전지(single cell)의 성능 실험은 KIST 전지·연료전지 연구센터에서 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells." *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563-588 (1993).
2. N. Q. Minh, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amsterdam, 1995.
3. T. Kudo and H. Obayashi, "Oxygen Ion Conduction of the Fluoride-Type $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (Ln-Lanthanoid Element)," *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 142-147 (1975).
4. I. Riess, "The Possible Use of Mixed Ionic Electronic Conductors Instead of Electrolytes in Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **52**, 127-134 (1992).
5. D. L. Maricle, T. E. Swarr, and S. Karavolis, "Enhanced Ceria-A Low Temperature SOFC Electrolyte," *Solid State Ionics*, **52**, 173-182 (1992).
6. H. Inaba and H. Tagawa, "Ceria-Based Solid Electrolytes," *Solid State Ionics*, **56**, 1-16 (1996).
7. E. Ryskhewitck and D. W. Richerson, Oxide Ceramics, Academic Press, Orlando, FL, 1985.
8. A. V. Virkar, "Theoretical Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with Two-Layer, Composite Electrolyte: Electrolyte Stability," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1481-1487 (1991).
9. F. M. B. Marques and L. M. Navaro, "Performance of Double Layer Electrolyte Cells Part I: Model Behavior," *Solid State Ionics*, **90**, 183-102 (1996).
10. F. M. B. Marques and L. M. Navaro, "Performance of Double Layer Electrolyte Cells Part II: GCO/YSZ, a Case Study," *Solid State Ionics*, **100**, 29-38 (1997).
11. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi and H. Arai, "High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2077-2080 (1988).
12. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, "Electrical Properties of Ceria-Based Oxides and Their Application to Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **52**, 165-172 (1992).
13. K. Metha, S. J. Hong, J. F. Jue and A. V. Virkar, "Fabrication and Characterization of YSZ-Coated Ceria Electrolytes"; pp. 92-103 in Proceedings of the 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel

- Cells(Honolulu, HI, July, 1993). Edited by S. C. Singhal and H. Iwahara. Electrochemical Society. Pennington, NJ, 1997. 12.
14. K. Mehta, R. Xu and A. V. Virkar, "Two-Layer Fuel cell Electrolyte Structure by Sol-gel Processing," *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **11**, 203-207 (1998).
 15. R. Chiba, F. Yishimura and J Yanaki, "A Composite Electrolyte for an SOFC Consisting of a Ceria Sheet and A Zirconia Film Deposited by the Sol-gel Method" ; pp. 185-191 in *Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion II-Batteries, Capacities, and Fuel Cells*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 496(San Fransisco, CA, April, 1998). Edited by D. S. Kamura, Z. Zhang, B. Scrosati. Maternal Research Society, Warrendale, PA, 1998.
 16. J. Van herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Fabrication and Sintering of Fine Ytria-Doped Ceria Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 933-940(1997).
 17. 현상훈, 권재환, 김승구, 김계태, "전자 및 이온 전도성 $CeO_2-Sm_2O_3$ 고체 전해질 막의 합성 및 응용," *요업학회지*. **35**, 355-363,(1998).
 18. T. Maki and S. Sakka, "Preparation of Alumina Fibers by Sol-Gel Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 303-308(1988).
 19. S. Sakka and K. Kamiya, "The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to the Formation of Glass Fibers and Films," *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31-46(1982).
 20. D. Meyerhofer, "Characteristics of Resist Films Produced by Spinning," *J. Appl. Phys.*, **49**, 3973-3997(1978).