

**고체산화물 연료전지용 이트리아 안정화 지르코니아 박막 고체 전해질의 특성**  
**(Properties of yttria stabilized zirconia thin film electrolytes**  
**for solid oxide fuel cells)**

한양대학교 금속공학과 : 정인호, 이유기, 박종완

## 1. 서 론

안정화 지르코니아를 이용한 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell ; SOFC)의 개발을 위한 많은 시도가 행해졌다. 그러나 작동온도인 약 1000℃에서 고체산화물 연료전지에 대한 장수명화를 기대하기는 어려우며 그리고 저렴한 내열재료가 전극과 연결재료로 필요하다. 이러한 문제를 극복하기 위한 한가지 대안은 박막 고체 전해질을 이용하는 것이다. 이는 박막 고체 전해질을 이용한 연료전지는 그들의 낮은 내부저항 때문에 600-800℃정도의 온도에서 작동되어질 수 있기 때문이다. 다른 대안으로는 보다 높은 전도도를 가진 고체 전해질을 이용하는 것이다. 안정화 지르코니아보다 상당히 더 큰 이온 전도도를 가진 고체 전해질이 많다. 예를들면 안정화 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CeO<sub>2</sub>, 페로브스카이트(perovskite)구조를 가진 산화물 등이 있다. 그러나 이들 재료는 고체산화물 연료전지의 고체전해질로써 사용되기 위해서는 해결해야 할 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 박막화를 통하여 전해질 저항을 낮춤으로써 중온형 고체 산화물 연료전지의 개발로 방향이 설정되어 있다. 따라서 본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법에 의하여 박막형 SOFC를 제조하고 1000℃라는 고온을 필요로 하는 SOFC의 작동온도를 중간온도로 낮추어 재료선택의 폭 확대 및 전해질의 특성 향상을 꾀하고자 하였다.

## 2. 실험방법

이트리아 안정화 지르코니아는 가격이 비교적 싸고, 화학적으로 안정하며, 전기전도도가 높기 때문에 고체산화물 연료전지용 전해질로 가장 많이 연구되고 있다. 그러나 고체산화물 연료전지용 고체전해질은 얇고, 기밀성을 유지하며, 기계적 강도가 높아야 하기 때문에 그 제조방법이 매우 까다롭다. 고주파 마그네트론 스퍼터법은 고체산화물 연료전지용 다공질 기판에 얇고 기밀질의 이트리아 안정화 지르코니아 박막을 증착할 수 있는 가장 유력한 방법 중의 하나이다.

본 연구에서는 다공성 알루미늄 기판상에 치밀한 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia ; YSZ) 단층막과 다층막을 형성하기 위하여 3mol%와 8mol%YSZ target과 Yttrium pellet을 이용하여 이트리아 안정화 지르코니아를 증착하였다. 이 때 제조된 최적의 다공성 알루미늄 기판상에 기판온도, RF power, 스퍼터링 압력, 스퍼터링 시간 등의 제반 증착 변수의 영향을 규명하여 얻어진 최적의 스퍼터 증착조건에서 YSZ 단층막 및 다층막을 박막형 고체산화물 연료전지의 고체전해질로 적용하기 위한 연구를 수행하였다.

## 2. 결과 및 고찰

연료 및 산화제의 투과를 목적으로 하는 다공성 기판은 고른 기공 분포 및 표면 상태, 그리고 실제 조업압력에서 견딜 수 있을 정도의 기계적 강도를 지녀야 한다. 본 연구에서 제조된 디스크형 다공성 알루미늄 기판은 겉보기 기공율 약 25.5%, 평균 기공 크기 약 0.1 $\mu$ m, 그리고 4점 곡강도가 약 160MPa를 나타내었다.

이후 RF 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 다공성 알루미늄 기판상에 이트리아 안정화 지르

코니아 박막을 증착할 수 있는 최적 제조공정을 확립하였다. 이때 3mol%YSZ 와 8mol%YSZ 조성을 가진 단층막과 이 두층이 교대로 적층된 다층막(이층막, 삼층막, 및 사층막)을 최적조건에서 제조하여 교류 임피던스방법으로 물리적, 전기적 특성을 측정하였다. 이때 제조된 삼층막 (3mol%YSZ/8mol%YSZ/3mol%YSZ 및 8mol%YSZ/3mol%YSZ/8mol%YSZ) 고체 전해질은 단층막 및 타 다층막에 비해 높은 미세경도, 낮은 압축응력을 가지는 동시에 SOFC 작동온도 근처에서 8mol%YSZ와 비슷한 전기전도도를 가지는 것으로 나타났다. 그러나 측정된 YSZ 박막의 전기전도도는 YSZ pellet이나 doctor bladed thin plate에서의 값보다 10-100배 정도 낮았다. 이것은 스퍼터링에 의한 YSZ 박막제조시 낮은 증착속도로 인한 기판온도 상승의 결여 및 target의 crack발생 억제를 위한 낮은 투입전력 등에 기인하여 제조된 박막의 치밀도가 높지 않고, 또한 통전되는 백금 리드선의 인덕턴스가 YSZ 저항과 분리되지 않아 실제의 YSZ 저항이 보다 크게 측정되어 전기전도도의 값이 낮게 측정될 뿐만 아니라 기판으로 사용된 절연 알루미늄의 저항이 YSZ 저항에 함께 영향을 미친 것으로 생각된다. 그러나 실제로는 박막의 두께를 얇게하므로써 전체저항을 낮출 수 있으므로 스퍼터링 하여 얻은 박막을 SOFC의 전해질로써 사용하는데는 문제점이 없을 것으로 사료된다.

이 결과 전해질의 미세구조를 조절하기 위해 교대로 적층된 삼층막은 그들의 비교적 높은 전기전도도와 기계적 강도 등의 우수한 특성 때문에 단층막 및 타 다층막보다 고체산화물 연료전지의 응용에 더 바람직 한 것으로 생각된다.

#### 4. 참고문헌

1. Nguyen Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., 76 (3) 563-588 (1993)
2. S. A. Barnett, Energy, Vol. 15, No. 1, p1 (1990)
3. A. Negishi, K. Nozaki and T. Ozawa, Solid State Ionics 3/4 (1981) 443-446

#### 5. 감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 국제공동 연구(과제번호 966-0800-003-2)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.