

닥터 블레이드법에 의해 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 박막의 미세구조와 전기적 특성

이 유 기 · 박 종 완
한양대학교 금속공학과

Microstructure and Electrical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Films Prepared by Doctor Blade Method

You-Kee Lee and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

초 록 경제적이고 단순성의 공정특성을 갖는 닥터 블레이드법을 이용하여 평판형 고체산화물 연료전지의 고체 전해질용 이트리아 안정화 지르코니아 박막을 제조하였다. 슬러리의 최적 제조조건과 그린 필름의 최적 소성조건을 얻었으며, 이 제조 조건에서 제조된 전해질의 결정구조, 미세구조 그리고 전기적 성질을 각각 X-선 회절, 주사전자현미경 그리고 교류 임피던스 분석기를 이용하여 조사하였다. 동량의 8mol% 이트리아를 첨가한 경우, 닥터 블레이드법에 의해 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 박막은 금형가압성형법에 의해 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 펠렛과 거의 비슷한 전기 전도도를 나타내었다. 닥터 블레이드법에 의해 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 박막의 경우, 8mol% 이트리아를 첨가한 경우의 전도도가 3mol% 이트리아를 첨가한 경우 보다 993K 이상과 523K 이하의 온도에서는 더 높고, 523~933K 사이의 온도구간에서는 낮게 나타났다. 게다가, 모든 시편에 있어서 전체 전기전도도에 대한 벌크 전도도의 기여도가 임계 전도도에 대한 기여도보다 더 크게 나타났다.

Abstract From the viewpoint of easiness and low processing cost, the doctor blade technique was utilized to produce yttria-stabilized zirconia(YSZ) film electrolytes for planar type solid oxide fuel cells. This report describes the good fabricating conditions of a yttria stabilized zirconia film. The crystalline structure and microstructure of the electrolytes were investigated by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. Also, electrical conductivity of the electrolytes were measured by the AC impedance spectroscopy in the temperature range of 503K to 1273K. With the same 8mol% yttria addition, the YSZ films produced by the doctor blade technique were found to have almost similar conductivity behavior as that of the YSZ pellets made by dry pressing. For the films made by the doctor blade technique, the conductivity of 8mol% YSZ was higher above 993K and below 523K and lower in the temperature range from 523 to 993K than that of 3mol% YSZ. Furthermore, to the total electrical conductivity of all the samples, contribution of the bulk component was larger than that of the grain boundary component.

1. 서 론

고체산화물연료전지(solid oxide fuel cell : SOFC)의 전해질은 고온에서의 화학적 안정성과 경제성이란 점에서 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia : YSZ)를 사용하고 있다¹⁻³⁾. YSZ의 전도율은 1000°C의

고온에서도 약 0.1S/cm로 비교적 낮고, 전기의 내부저항을 낮추기 때문에 YSZ층의 두께를 가능한 얇게 만드는 것이 요구되고 있다⁶⁻¹²⁾. 연료전지의 전해질 제조를 목적으로한 박막 YSZ의 제작에는 용사법^{9,13)}, 전기화학증착법^{10,11)}, 스퍼터링법¹²⁾, 소결법¹⁴⁾, 슬러리 코팅법¹⁵⁾, 화학증착법¹⁶⁾ 등의 다양한 방법이 제

Table 1. Conditions of the Prepared Samples.

Sample No.	Composition (mol%)	Preparation method	Sintering condition	Relative density
S	$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$	Dry pressing	1400°C, 5h, in air	>95%
D1	$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$	Doctor blade	1400°C, 5h, in air	>90%
D2	$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$	Doctor blade	1450°C, 7h, in air	>95%
D3	$(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$	Doctor blade	1450°C, 7h, in air	>95%

Table 2. Composition of Control Agents for Making YSZ Slurry.

Additives	Agents	Volume	Roles
Powder	YSZ	500g	• Raw materials
Binder	Polyvinyl butyral	50g	• Strength of green film
Solvent	Toluene	150ml	• Adjustment of slurry viscosity
	Isopropanol	300ml	• Drying of green film
Dispersant	Fish oil	10ml	• Prevention of cohesion for primary particles • Increase of packing rate for YSZ powder in the green film
Plasticizer	Di-n-butyl phthalate	50ml	• Smoothing of YSZ powder • Plasticizing of green film
Homogenizer	Triton X-100 (Polyethylene glycol mono-p-isooctyl phenyl ether)	10ml	• Elimination of air bubbles • Easiness of slurry mixing

안되고 있지만, 여러가지 공정중에서 테이프 캐스팅(tape casting)공정이 저가이면서 대량 생산이 용이한 매우 유용한 공정으로 여러 연구자들의 관심의 초점이 되고 있다¹⁷⁻¹⁹⁾.

테이프 캐스팅 방법은 세라믹 성형기술로서 오래 전부터 이용되고 있는 공정 중의 하나로써 이 방법은 특히 복잡한 기계장치를 필요로 하지 않는 균일한 박막의 세라믹들을 만드는 데 적당하다. 이 중에서도 닥터 블레이드법(doctor blade method)^{17, 19)}은 세라믹 다층배선 기관(ceramic IC package)등의 제작시 사용될 수 있기 때문에 그 기술이 급속히 진보되고 타 분야에의 응용도 주목되고 있다. 이 방법은 간편하며, 대량생산에 적합하고, 성형체의 치수의 정밀도가 양호하고, 50~500 μm 의 박막 제작에 적당하고 또한 치밀성 및 다공성 SOFC 구성성분의 제조에 대한 고신뢰성 등 우수한 특징을 가지고 있다. 그러나 닥터 블레이드 공정을 이용하여 높은 전도도를 갖는 안정화

지르코니아(stabilized zirconia) 전해질을 대면적 박막으로 제조하는 데에는 소결 및 기타 공정과정에서 쉽게 깨어지는 문제 등 많은 어려움이 따른다²⁰⁾.

따라서 본 연구에서는 치밀하고 보다 얇은 전해질 박막의 구현을 위하여 보다 경제적인 닥터 블레이드법에 의한 최적 조건의 전해질 박막을 제조하여 평판형 SOFC제자에 응용가능성을 예측하고자 하였다. 또한 닥터 블레이드법에 의해 제조된 이 YSZ 전해질 시편의 전기적, 구조적 특성을 금형가압성형체와 비교 측정함으로써 YSZ의 전기적 특성에 대한 자세한 정보의 습득 및 닥터 블레이드법이 평판형 SOFC의 전해질 박막 제조법으로서 적당함을 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

시편제조

YSZ 시편은 금형가압성형법(dry pressing

Table 3. Firing Conditions of Doctor Blade Green Films of YSZ.

Low temperature treatment(R.T.~360°C)	High temperature treatment(R.T.~1450°C)
R.T~100°C, 10h	R.T~1200°C, 12h
100°C~120°C, 4h	1200°C~1450°C, 6h
120°C~360°C, 24h	1450°C, 7h
360°C, 4h	1450°C~R.T., 5h
360°C~R.T., 5h	

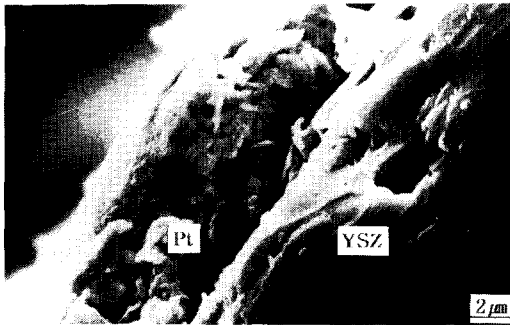


Fig. 1. Cross-sectional SEM photograph of 8mol% YSZ electrolyte(sample S)/Pt electrode interface.

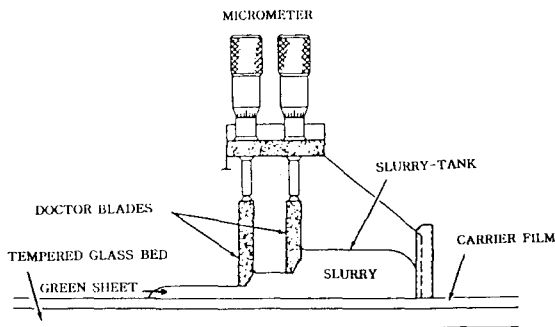


Fig. 2. Schematic diagram of doctor blade apparatus.

method)^{17, 19)}과 닥터블레이드법에 의해 제조되었으며 그 성형조건은 Table 1과 같다. 전해질 재료로 사용된 YSZ분말은 3mol%와 8mol%이트리아를 고용시킨 안정화 지르코니아 (Tosoh사의 TZ3YS와 TZ8YS)을 사용하였으며, sample S의 금형가압성형체는 8mol%YSZ분말을 몰드(mold)에서 약 30MPa의 압력을 가하여 1400°C, 공기중에서 5시간 동안 소결하여 직경 약 19mm의 펠렛(pellet)을 제조하였고, sample D1~D3의 닥터 블레이드 필름은 Table 2의 각 성분을 소정비율로 칭량하여 슬러리(slurry)로 제조한 후 이를 닥터 블레이드법에 의해 그

린 테이프(green tape)로 제조하여 Table 3의 탈지공정(low temperature treatment)과 고온소결공정(high temperature treatment)을 거쳐 직경 약 18mm의 소결된 필름을 얻었다. 이때 각 성분의 주요 기능은 Table 2에 요약되어 있다.

슬러리 제조는 먼저 YSZ분말(Tosoh사의 TZ3YS, TZ8YS)과 용매, 결합제를 플라스틱 병에 장입하여 지르코니아 볼을 사용하여 60rpm으로 24시간 혼합한 후, 분산제, 가소제 균일화제 등을 소정비율로 칭량한 후 플라스틱 병에 장입하여 지르코니아 볼을 사용하여 다시 60rpm으로 24시간 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 진공필터를 사용하여 여과시킨 후 진공펌프를 이용하여 감압탈기하여 볼밀링 중에 함유된 기포들을 충분히 제거하여 슬러리의 제조를 완료하였다. 이 슬러리를 테이프 캐스터의 컨테이너에 장입하여 그린테이프를 제조하였고, 이때 그린테이프의 두께는 160 μ m로 하였다. 테이프 캐스팅이 완료된 그린테이프는 실온에서 2~3일 건조시킨 후 직후 23mm의 크기로 절단하였다. 절단된 그린테이프는 Table 3의 소성조건에 의해 소결된 필름으로 제조되었으며, 이때 소결 필름의 두께는 약 100 μ m정도였다.

소결된 시편에 대한 전기적 성질은 교류 임피던스 방법으로 공기중에서 측정하였다. 이때 백금풀(platinum paste, Tanaka Masei TR-7601)을 300mesh의 실크로 제작된 스크린 상에서 실리콘 고무(silicon rubber)재질의 밀개(squeezer)로 밀어 스크린을 통과시켜 시편의 양쪽에 바른 뒤 1000°C에서 1시간 열처리하여 전극으로 사용하였다. 이때 전극 두께는 Fig. 1의 횡단면 주사전자현미경 사진에서 보여주는 바와 같이 약 6 μ m였다.

Fig. 2는 실험에 이용된 닥터 블레이드 장

치의 개략도를 나타낸다. 이 장치는 2단 블레이드식으로써 제1블레이드(blade)에 의해 캐스트된 슬러리를 제2블레이드에 의해 더욱 고정밀 치수의 두께로 조절할 수 있는 방식이다.

물성분석

본 실험에서 얻어진 YSZ시편의 단면 및 표면 조직은 주사전자현미경(Leica STEREOSCAN-440, England)으로 비교, 관찰하였고 YSZ의 결정구조 분석은 X-ray diffractometer(Tigakue사의 Ni filter와 Cu K α radiation)를 이용하였다. 또한 제조된 시편의 임피던스 분석을 위하여 AC impedance analyzer를 사용하였다. 이 임피던스의 측정장치로는 EG & G PARC의 model 273A potentiostat/galvanostat와 Schlumberger SII255HF frequency response analyzer(Solartron model SII255)를 interface로 연결하여 사용하였으며, 또한 본 실험은 측정시 600~1100°C 정도의 고온에서 셀(cell)의 온도를 유지시켜야 하기 때문에 수직로를 사용하였고 수직로 내부에 셀을 고정시키기 위하여 석영관과 알루미늄 나관을 사용하였다. 그리고 열전대는 셀에 가장 근접토록 장치를 마련하였고 측정온도는 5°C/min씩 승온하면서 1000°C까지 측정하였다. 주파수는 재료특성에 맞게 적절히 변화시키면서 0.1HZ-1MHZ범위에서 2극계(two probe method)로 측정하였다.

임피던스 분석

교류에서 전압 및 전류는 다음과 같이 나타내어 진다.

$$E = E^{\circ} \sin(\omega t) \tag{1}$$

$$I = I^{\circ} \sin(\omega t + \theta) \tag{2}$$

여기서 ω : 주파수 θ : 위상차

복소평면(complex plane)상에서 위 식은 다음과 같이 표현된다.

$$E = E' + jE'' = E^{\circ} \exp(j\omega t), \tag{3}$$

$$j = (-1)^{1/2} \tag{3}$$

$$I = I' + jI'' = I^{\circ} \exp[j(\omega t + \theta)] \tag{4}$$

$$Z = Z' + jZ'' = (E' + jE'') / (I' + jI'') \tag{5}$$

$$= \{E^{\circ} \exp(j\omega t)\} / \{I^{\circ} \exp[j(\omega t + \theta)]\}$$

$$= Z^{\circ} \exp(-j\theta)$$

여기서 E' , E'' : 전압의 실수와 허수 성분, I' , I'' : 전류의 실수와 허수 성분

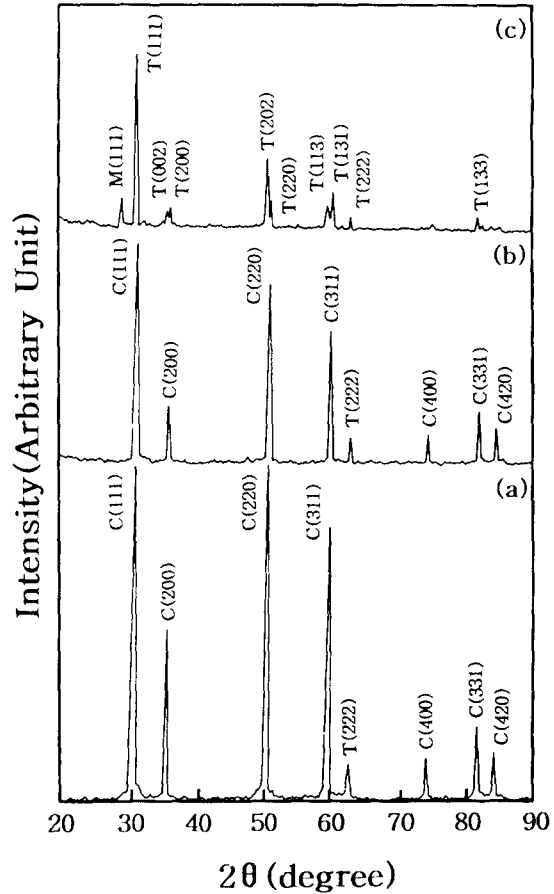


Fig. 3. XRD patterns for the prepared samples of (a) sample S, (b) sample D2 and (c) sample D3.

이를 복소평면상에 나타내면 임피던스 벡터 Z의 절대값과 위상차는 다음과 같이 계산된다.

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} = \rho L/A \tag{6}$$

$$\tan\theta = Z''/Z' \tag{7}$$

여기서, ρ : 비저항, L : 시편의 두께, A : 시편에 부착한 전극면적

위 식과 얻어진 임피던스 자료, 시편의 두께, 전극면적으로부터 전기전도도를 계산하였으며, 다음의 식(8)로 부터 이온전도의 활성화에너지를 구하였다.

$$\sigma = A \exp(-E_a/k_B T) \tag{8}$$

여기서, A : preexponential coefficient, E_a : 산소이온 이동에 대한 열적 활성화 에너지, k_B : Boltzmann상수

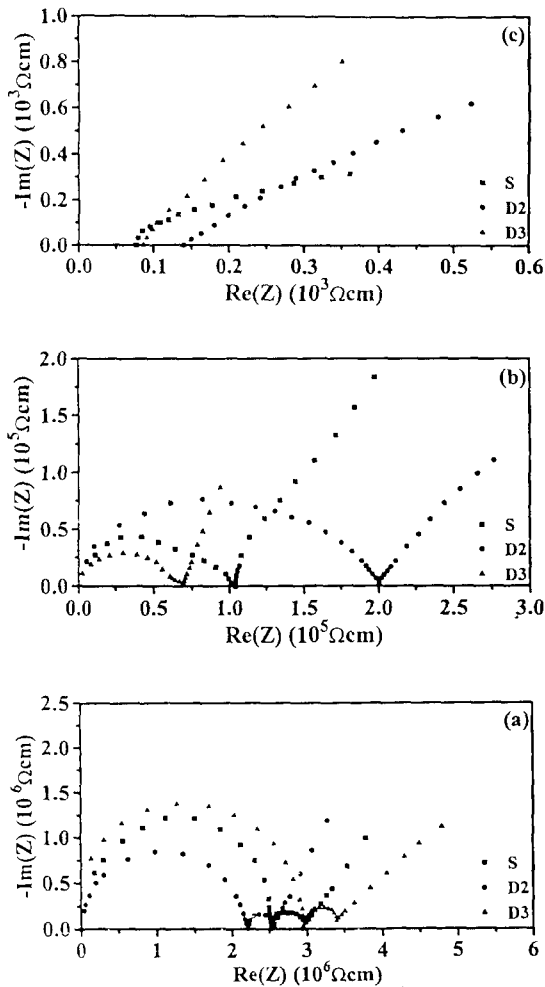


Fig. 4. Impedance spectra for the samples(S, D2 and D3) measured at(a) 513K, (b) 623K and (c) 993K in air.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 본 실험에서 얻어진 YSZ시편들(sample S, D2, D3)의 X선 회절패턴을 도시한 것이다. X선 회절 분석으로부터 금형가압성형에 의해 제조된 8mol% YSZ시편인 시편 S는 적은 량의(222) 정방정상(tetragonal phase)을 포함한 입방정(cubic) 지르코니아 구조를 보여 주었다. 또한 닥터 블레이드법에 의해 제조된 8mol% YSZ의 시편 D2는 적은 량의(222) 정방정상과 함께 주 peak인 입방정 구조를 가졌으며 3mol% YSZ의 시편 D3은 적은 량의(111) 단사정상(monoclinic phase)과 주 peak인 정방정상을 가지고 있음을 알 수

있었다. 이때 금형가압성형법에 의해 제조된 8mol% YSZ시편인 시편 S의 peak강도가 닥터 블레이드법에 의해 제조된 8mol% YSZ시편인 시편 D2보다 더 크게 나타났다.

임피던스 복소평면(impedance plane)에 대한 전통적인 해석에 의하면 가장 저주파수대에서 나타나는 반원 호(semi-circle arc)는 전극에서 이온의 이동장벽(blocking) 혹은 공간 전하효과(space charge effect)에 의해서, 중주파수대에서 관찰되는 두번째 반원 호는 입계(grain boundary)에 의한 저항성분에 의해서, 그리고 첫번째 반원인 가장 고주파수대에서의 반원 호는 재료자체의 용적(bulk, grain interior) 자체의 저항) 혹은 격자(lattice)에 의한 저항성분 때문에 나타난다^{21, 23)}. 이 각 저항성분의 값은 반원호가 실수축과 만남으로서 얻어지는 지름을 재어서 구할 수 있다. 또한 이온 전도성 재료를 가열하면 이온의 이동이 활발해지며 연료전지 작동온도인 1000°C부근에서는 bulk와 입계 특성이 사라져서 저항성분의 구분이 없는 특성을 나타낸다고 알려져 있다²⁴⁾.

제조된 YSZ시편들(S, D2, D3)에 대하여 513K, 623K, 993K에서 측정된 임피던스 스펙트럼을 Fig. 4에서 나타내었다. 모든 시편들에 대해 온도가 증가함에 따라 전체 비저항(total resistivity)을 구성하는 저항성분들은 그 크기가 작아지고 있고, 623K이상에서는 bulk와 입계에 의한 저항 특성이 관찰되지 않고 저항성분의 구분이 없는 특성을 나타내었다. 또한 전체 비저항을 구성하는 저항성분들의 크기가 각 온도에서 바뀔 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 제조된 YSZ시편들(S, D1~D3)에 대한 573~1273K온도범위에서 임피던스 스펙트럼으로부터 구한 전도도를 온도의 역수로 나타낸 것이다. 시편들은 모두 식(8)의 Arrhenius관계식을 만족하는 직선을 보이고 있으므로 열적으로 활성화된 이온 전도도 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 닥터 블레이드법에 의해 제조된 8mol% YSZ시편 D2의 전도율은 금형가압성형법에 의해 제조된 8mol% YSZ의 시편 S와 거의 비슷한 크기의 전도율을 나타내었지만, 시편 S의 소결조건과 동일 조건에서 제조된 시편 D1의 경우 시편 D2의

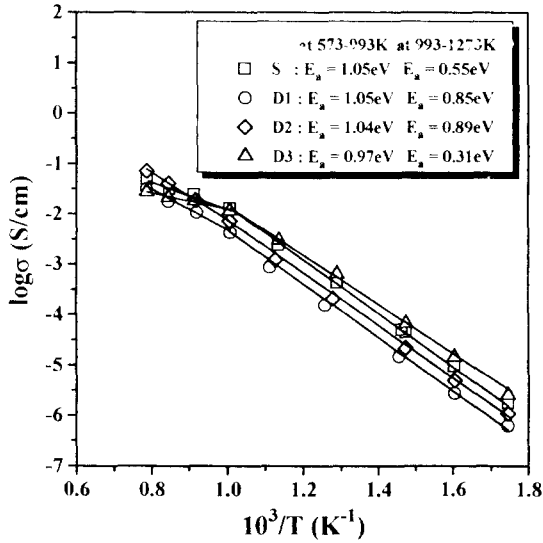


Fig. 5. Temperature dependence of total conductivity in the temperature range of 573K to 1273K.

전도율보다 적은 전도율을 나타내었다. 이는 Table 1에 나타낸 바와 같이 전해질의 상대밀도가 90%이하로 낮게 나타났기 때문이다. 그리고 약 993K이상에서 온도가 올라감에 따라 시편 모두 활성화 에너지가 변화하는 전이영역을 가지고 있었다. M. Mory 등¹⁷⁾은 이 현상은 지르코니아 중의 산소이온의 전도기구의 변화에 따른 것은 아니고 측정상의 문제 즉, 통전되는 백금 리드선에 따른 인덕턴스가 지르코니아의 저항과 분리되지 않아 실제의 지르코니아의 저항이 보다 크게 측정되기 때문에 전도율의 값이 낮게 되고 전도율 곡선에 굴곡이 나타나게 된다고 보고하였다. 반면에 또 다른 연구자들^{24, 25)}은 이 현상은 지르코니아 중의 산소이온의 전도기구의 변화 즉, 저온영역에서 첨가 양이온(Y^{3+})과 산소공공(V_o)이 결합(association)된 하전입자가 고온영역에서 분리(dissociation)되면서 하전 입자의 농도증가가 그 원인이라고 보고하였다. 닥터 블레이드법에 의해 제조된 8mol% YSZ 시편인 D2의 전도율은 동일 방법으로 동일조건에서 제작된 3mol% YSZ 시편인 D3의 전도율보다 약 993K이하에서는 낮은 전도율을, 약 993K이상에서는 높은 전도율을 보여 주었다.

Fig. 5는 또한 활성화 에너지(E_a)값의 변화를 보여 준다. 573~993K온도구간에서 8mol% YSZ의 E_a 값은 그 제조방법에는 상관없이

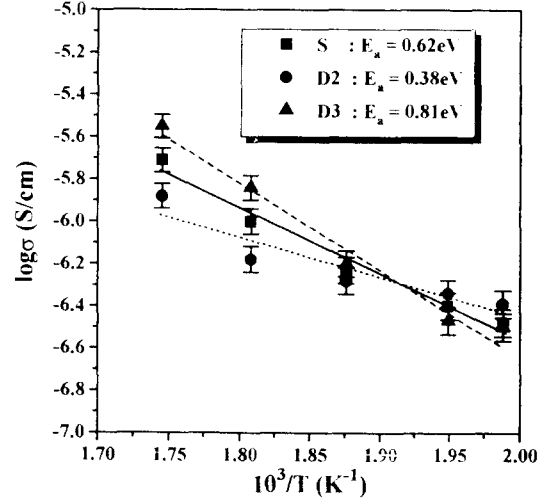


Fig. 6. Temperature dependence of bulk conductivity in the temperature range of 503K to 573K.

거의 비슷한 반면 993~1273K온도구간에서 8mol% YSZ의 E_a 값은 큰 차이를 보이는데 이로부터 제조방법 및 제조조건에 따라 고온에서의 E_a 값은 큰 차이를 보여줌을 알 수 있었다. 일반적으로 저온에서의 E_a 값은 산소이온 이동의 엔탈피와 첨가 양이온(Y^{3+})과 산소공공(V_o)의 결합엔탈피의 합으로 주어지고, 고온에서의 E_a 값은 산소이온 이동의 엔탈피만으로 주어지는 것으로 보고되고 있는데²⁶⁾, 동일 방법으로 동일조건에서 제작된 시편 D2와 D3의 E_a 값을 비교해보면, 573~993K온도구간에서보다 993~1273K온도구간에서 8mol% YSZ E_a 값이 3mol% YSZ E_a 값보다 훨씬 컸다. 이는 dopant(Y_2O_3)증가에 따른 산소이온 이동의 엔탈피 증가에 기인한 것으로 생각되어진다^{27, 28)}. 타 문헌에 의하면 첨가 양이온(Y^{3+})의 농도가 증가할수록 bulk전도도(bulk conductivity)와 입계전도도(grain boundary conductivity)의 E_a 값이 증가 즉, total conductivity의 E_a 값이 증가한다고 보고되고 있다²⁹⁾.

bulk와 입계에 의한 저항 특성이 관찰되는 온도구간인 503~573K에서 bulk와 입계에 대한 전기전도도와 온도의 관계를 Fig. 6과 7에 나타내었다. bulk와 입계에 대한 전기전도도는 온도가 증가함에 따라 각각의 전도도는 그 크기가 증가하고 있다. Y_2O_3 가 첨가된 지르코니아는 첨가제인 Y_2O_3 에 의해 생성되는 공공농도의 증가에 의해 높은 산소이온 전도도를

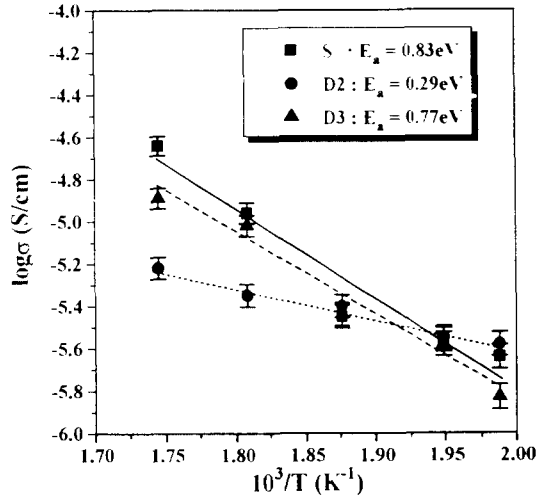


Fig. 7. Temperature dependence of grain boundary conductivity in the temperature range of 503K to 573K.

나타낸다. 그런데 Fig. 6에서 첨가 양이온(Y^{3+})의 농도가 더 많은 8mol% YSZ의 bulk 전도도 값이 약 523K 이상에서 3mol% YSZ보다 낮게 나타난다. 이는 약 523K 이상에서는 첨가 양이온과 산소공공의 결합(association)에 따라 하전입자의 농도가 줄어들기 때문에 8mol% YSZ의 bulk 전도도 값이 오히려 감소된 것으로 생각된다. Fig. 7에서 약 523K 이상에서 시편 D3의 입계전도도는 시편 D2보다는 크고 시편 S의 입계전도도보다는 작다. 그러나 약 523K 이하에서는 시편 D3의 입계전도도는 시편 D2와 S의 입계전도도보다는 작다. 이러한 입계전도도는 위에서 언급될 주사전자현미경 사진상에서 입계가 차지하는 부피분율(grain boundary density)과 연관지어 설명가능하다. 일반적으로 입계가 차지하는 부피분율이 감소할수록 또는 입경(grain size)이 증가할수록 입계전도도는 증가한다. 따라서 입계가 차지하는 부피분율은 $D2 > D3 > S$ 이므로 입계전도도는 $D2 < D3 < S$ 이다. 이는 약 523K 이상에서는 잘 일치하나 약 523K 이하에서는 $D3 < S < D2$ 로 $D3 < S$ 의 관계는 주사전자현미경 사진상에서 입계가 차지하는 부피분율로 설명되어진다. 그러나 D2와의 관계는 부합되지 않는데 이는 입계가 차지하는 부피분율만의 효과가 아니라 입경분포의 균일성 등도 어떠한 영향을 미쳤으리라 생각되는데, 타 연구자의 보고에 의하면 입경분포의 균일성이 증가할수록

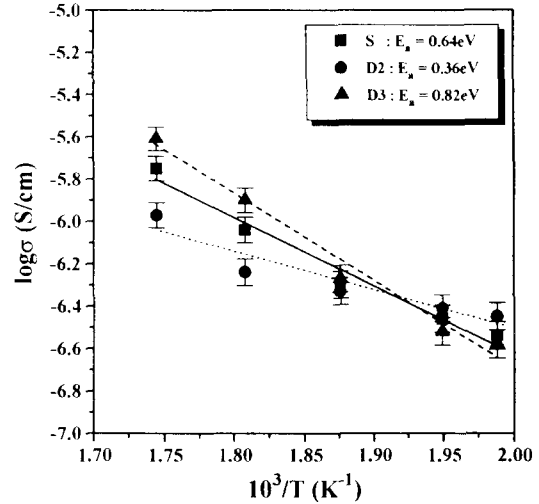


Fig. 8. Temperature dependence of total conductivity in the temperature range of 503K to 573K.

입계전도도가 증가한다고 보고되고 있다³¹⁾. 따라서 이 두 효과가 상반되는 온도가 약 523K 정도인 것으로 생각된다.

Fig. 6과 7의 결과로부터 약 523K에서 또한번의 활성화 에너지가 변화는 전이영역이 나타남을 알 수 있는데 이는 타 연구자와는 상이한 결과이다. 이는 전도도를 고려할 때 제조 방법, 안정화제 함량, 불순물, 입경(grain size), 입경분포의 균일성, 소결온도에 따른 상대밀도의 차이 등의 복합적인 요소를 모두 고려하여야 하는데 저온영역에서는 특히 이러한 제 효과의 차이가 크다³²⁾. 사용된 YSZ 원료는 순도가 높고 입자 크기(particle size)와 상대밀도가 비슷하다는 점을 고려하면 약 993K에서 나타난 활성화 에너지가 변화는 전이영역은 타 연구자들의 보고와 같이 단지 안정화제 함량에 따른 결합에너지의 차이에 의한 차이로 해석되어 질 수 있으나 약 523K에서는 앞서 언급된 이러한 제 효과의 복합적인 요소차이로 이런 현상이 일어 난 것으로 생각된다. 그러나 이에 대한 종합적인 결론은 향후 더 많은 연구가 계속되어야 가능하리라고 본다.

Fig. 8은 503~573K 온도구간에서 전체전도도(total conductivity)와 온도의 관계를 나타내었다. 전체전도도는 온도가 증가할수록 증가하였으며, 전체전도도의 E_a 값은 bulk 전도도의 E_a 값과 비슷하였다. 이로부터 전체전도도

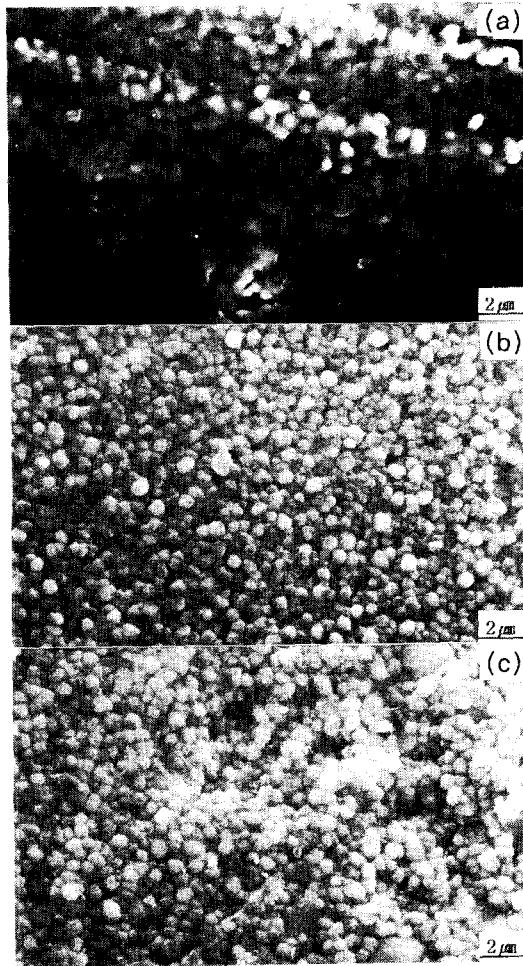


Fig. 9. SEM photographs of (a) sample S prepared by dry pressing method, (b) sample D2 and (c) sample D3 prepared by doctor blade method.

성분에 대한 기여도는 bulk 전도도 성분이 입계 전도도 성분보다 큼을 알 수 있다.

Fig. 9는 제조된 YSZ 시편들(S, D2, D3)의 표면주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 시편 S의 미세구조사진은 그 입경이 주로 $2\mu\text{m}$ 이상으로 이루어졌고 $1\mu\text{m}$ 이하의 입경도 약간 혼재되어 있음을 보여주고 있으며, 또한 입계와 결정립내에 isolated pore가 존재함을 보여준다. 시편 D2의 경우 $1\mu\text{m}$ 이하의 입경으로 이루어지고 그 입경의 분포가 상당히 균일함을 보여주나, 시편 D3의 경우 $0.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 사이의 입경이 혼재되어 있고 또한 그 입경의 분포가 상당히 불균일함을 보여준다. 따라서 이러한 입경과 입경분포는 앞에서 언급된 바

와 같이 입계전도도에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

닥터 블레이드법으로 제작한 슬러리의 최적 제조조건과 그린 필름의 최적 소성조건에서 이트리아 안정화 지르코니아 박막 시편에 대한 교류 임피던스 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 동량의 8mol% 이트리아를 첨가한 경우, 닥터 블레이드법에 의해 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 박막은 금형가압성형법에 의해 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 펠렛과 거의 비슷한 전기전도도를 나타내었다.

2) 닥터 블레이드법에 의해 제조된 이트리아 안정화 지르코니아 박막의 경우, 8mol% 이트리아를 첨가한 경우의 전도도가 3mol% 이트리아를 첨가한 경우보다 993K 이상과 523K 이하의 온도에서는 더 높고, 523~993K 사이의 온도구간에서는 낮게 나타났다.

3) 모든 시편에 있어서 전체 전기전도도에 대한 bulk 전도도의 기여도가 입계전도도에 대한 기여도보다 더 크게 나타났다.

4) 시편 모두 약 993K와 약 523K에서 활성화 에너지가 변화는 전이영역을 가지고 있었다.

참 고 문 헌

1. N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., 76(3), 563 (1993)
2. B.C.H. Steel, Prec. of the Int. Symp. on SOFC, edited by O. Yamamoto, M. Dokiya and H. Tagawa, p.135, Nagoya, Japan (1989)
3. B.C.H. Steel, 1st European SOFC forum, edited by Ulf Bossel, Vol.1 p.375, Lucerne, Switzerland (1994)
4. S.P.S. Badwal, 1st European SOFC Forum, edited by Ulf Bossel, Vol.1, p.399, Lucerne, Switzerland (1994)
5. E.C. Subbarao and H.S. Maiti, Solid State Ionics, 11, 317 (1984)
6. A. Negishi, K. Nozaki and T. Ozawa, Solid State Ionics, 3/4, 443 (1981)
7. N. Nakagawa, C. Kuroda and M. Ishida,

- DENKI KAGAKU, 57(3), 215(1989)
8. H. Nakagawa, S. Kosuge, H. Tsuneizumi, E. Matsuda, H. Mihara and Y. Sato, Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal, p71, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ(1989)
 9. K. Tachikawa, s. Kosuge, M. One and N. Nakada, Appl. Phys. Lett., 52, 1011(1988)
 10. M.F. Carolan and J.N. Michaels, Solid State Ionics, 25, 207(1987)
 11. U.B. Pal and S.C. Singhal, Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFCs, edited by S.C. Singhal, p41, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ(1989)
 12. L.S. Wang and S.A. Barnett, J. Am. Ceram. Soc., 139(9), 2567(1992)
 13. R. McPherson and M.E. Houghton, J. Aust. Ceram. Soc., 20, 23(1984)
 14. H. Kaneko, J. Fuxue and H. Taimatsu, Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFCs, edited by S.C. Singhal and H. Iwahara, p.31, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ(1993)
 15. H. Arai, Proc. of the Int. Symp. on SOFCs, edited by O. Yamamoto, M Dokiya and H. Tagawa, p. 12, Science House Co., Ltd. Tokyo(1989)
 16. H. Uyama, N. Oka, I. Ono and O. Matsumoto, DENKI KAGAKU, 58(6), 564 (1990)
 17. M. Mori and C. Asakawa, CRIEPI-REPORT-EW90002, Japan(1990)
 18. S.V. Phillips and A.K. Datta, Conf. on Ceramics in Energy Applications, Session 3B, 183(1990)
 19. L.J. Gauckler, K. Sasaki, A. Mitterdorfer, M. Godickemeier and P. Bohac, 1st European SOFC Forum, edited by Ulf Bossel, Vol. 2, p. 545, Lucerne, Switzerland(1994)
 20. M. Dokiya, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and I. Aniza, Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFCs, edited by F. Gross, P. Zegers, S.C. Singhal and O. Yamamoto, p.127, Commission of the European Communities, Luxembourg(1991)
 21. M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez and E. Schouler, Science and Technology of Zirconia, edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, p.310, American Ceramic Soc., Columbus, OH(1981)
 22. N. Bonanos, B.C.H. Steel, E.P. Butler, W. B. Johnson, W.L. Worrell, D.D. Macdonald and M.C.H. McKubre, Impedance Spectroscopy, edited by J.R. Macdonald, p.191, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (1987)
 23. G. Chiodelli and P. Lupotto, J. Electrochem. Soc., 138(9), 2703(1991)
 24. D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith and A.S. Nowick, Solid State Ionics, 2, 95(1981)
 25. M.J. Verkerk, B.J. Middelhuis and A.J. Burggraaf, Solid State Ionics, 6, 159(1982)
 26. O.Yamamoto, DENKI KAGAKU, 63(8), 698(1995)
 27. N. Bonanos, R.K. Slotwinski, B.C.H. Steel and E.P. Butler, J. Mater. Sci. Lett., 3, 245(1984)
 28. S.P.S. Badwal and M.V. Swain, J. Mater. Sci. Lett., 4, 487(1985)
 29. S.P.S. Badwal and M.V. Swain, J. Mater. Sci. 22, 3231(1987)
 30. M. Miyayama and H. Yanagida, J. Am. Ceram. Soc., 67(10), C-194(1984)
 31. M. Filal, c. Lacour, M.C. Amamra, G. Petot-ervas and C. Petot, 4th Int. Conf. on Electronic Ceramics & Applications(ELECT-ROCERAMICS IV), edited by R. Waser, S. Hoffmann, D. Bonnenberg and Ch. Hoffmann, Vol. II, p.789, Aachen, Germany(1994)
 32. T. Takahashi and Y. Suzuki, DENKI-KAGAKU, 37(11), 782(1969)