

## 졸-겔 법에 의한 기공 충전이 플라즈마 용사된 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ 전해질체의 물리 및 전기적 성질에 미치는 영향

유석원 · 김장엽\* · 김호무 · 김병호 · 임대순  
고려대학교 재료공학과  
\*고려대학교 공학기술연구소  
(1999년 6월 25일 접수)

## The Effect of Porosity Sealing by Sol-gel Method on Physical and Electrical Properties of a Plasma Sprayed $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ Electrolyte

Suk Won Yu, Jang Yup Kim\*, Ho Mu Kim, Byoung Ho Kim and Dae-Soon Lim

Department of Material Science and Engineering, Korca University Seoul 136-701, Korea

\*Research Institute of Eng. and Tech., Korea University Seoul 136-701, Korea

(Received June 25, 1999)

### 초 록

세리아계 전해질체막을 플라즈마 용사방법으로 제조하였다. 플라즈마 용사중에 전해질체 내부에 생긴 기공을 감소시켜 물리 및 전기적 특성을 향상시키고자  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  졸을 합성하여 초음파처리로 충전시킨 후 900°C의 온도에서 열처리하였다. 10회까지의 sealing에 의해 기공률은 9.8%에서 6.5%로 감소하였고, 800°C에서 산소 가스 투과율은  $16.7 \times 10^{-3}$ 에서  $5.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 로 감소하였다. 이온 전도도 역시 10회의 sealing 후에 약 30%가 증가 되었다.

### ABSTRACT

Ceria based electrolytes were fabricated by a plasma spraying method. The porosity which was created during the plasma spraying process was infiltrated with  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  sol by ultrasonic treatment and heat treatment at 900°C in order to improve physical and electrical properties. The porosity decreased from 9.8% to 6.5% and gas permeability at 800°C decreased from  $16.7 \times 10^{-3}$  to  $5.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$  as the number of treatment increased 10 cycles. The ionic conductivity was also increased about 30% after 10 times of sealing.

**Key words :** Electrolyte, Plasma spray,  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ , Ionic conductivity, Sol-gel process

### 1. 서 론

고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)의 고체 전해질체는 음극에서 발생한 산소 이온의 전도도가 크고, 전자 전도성은 작을수록 좋다. 또한 낮은 이온 전도 활성화 에너지를 가져야하며 음극 및 양극과의 전극재료와 접착력 및 안정성이 좋아야한다. 형석 구조를 갖는 세리아( $CeO_2$ )계 및 비스무스 산화물( $Bi_2O_3$ )계 세라믹은 높은 이온 전도도를 보이는 물질로 알려져 있다 특히 세리아에 희토류 금속인 Gd, Ca, Sm, Y 등의 산화물을 첨가하면 낮은 온도 영역(600~800°C)에서 높은 산소이온 전도도와 낮은 이온 전도 활성화 에너지를 갖는다는 연구결과가 보고 된 바 있다.<sup>1,2</sup> 전해질체 제조에 사용된 플라즈마 용사법은 고온, 고속의 플라즈

마 가스 내에 세라믹 분말을 용융 시킨 후 기판에 고속으로 충돌시켜 원하는 코팅 층을 얻는 제조 공정이다. 이러한 플라즈마 용사법은 평판형 SOFC의 고체 전해질체에 요구되는 대면적화와 경제적 막의 합성에 유리한 제조 공정이다. 그러나 플라즈마 용사법에 의해 상압에서 제조된 전해질체 내부에 기공이 약 6~10% 존재함이 알려져 있다.<sup>3</sup> 전해질체 내부에 존재하는 기공은 절연체로 작용하여 이온 전도도를 감소시키므로 전해질체로 사용되기 위해서는 기공이 제거되어야 한다. 플라즈마 용사 중에 발생된 기공은 위에서 열거한 이온전도도 감소 효과 외에도 가스가 섞이는 문제와 기계적 특성의 저하를 갖게 한다 플라즈마 용사로 생긴 기공을 감소시키기 위해 2000°C 이상에서의 열처리 방법이 제안 된 바 있으나 이 결과는 미세균열 및 기공의 부분적인 제거만 가

능하였고, 고온에서의 전극과의 계면반응에 의한 계면저항의 증가와 전극의 기공감소로 전기적 특성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.<sup>4,5)</sup> 그러므로 플라즈마 용사에 의한 전해질체 제조를 가능하게 하기 위해서는 용사중에 필연적으로 생기는 기공을 저온에서 감소시키는 기술이 필요하다.

본 연구에서는 기공을 저온에서 감소시키는 기술로 전해질체와 같은 화학조성을 갖는 물질용 졸-겔 방법으로 충전시키는 방법을 채택하여 가스투과율을 감소시키고 이온전도 특성을 향상시키고자 하였다. 초음파 방법에 의해 내부 기공에 침투된 졸을 900°C에서 열처리 시킨 후 기공률 및 가스 투과도 감소와 이온 전도도 증가 경향을 조사하고자 하였다. 충전을 10회까지 실시하여 반복 횟수에 따라 변화되는 특성 변화를 살펴보았다.

## 2. 실험방법

플라즈마 용사를 위한 전해질체 합성에 사용할 분말을 제조하기 위해  $Ce_2O_3$ 와  $Gd_2O_3$  분말을 원료로 하여 습식 혼합하였다. 금속 이온들간의 고상 반응을 시키기 위해 원하는 조성으로 혼합된 분말을 1300°C의 온도에서 10시간 동안 열처리하였다. 열처리의 승온 속도는 5°C/min 이었고 냉각 속도 역시 같은 속도로 하였다. 플라즈마 용사 코팅은 사용 분말의 크기와 형태가 공정의 중요한 변수로 작용하기 때문에 원하는 크기와 형태를 가지는 분말을 얻기 위해 건조 분무법을 이용하여 분말을 제조하였다.<sup>6)</sup> 건조 분무법으로 분말을 제조하기 위해 열처리한 분말을 분무에 적합한 점도를 가지는 슬러리로 만들어 주입량을 시간당 1로, 분무기(atomizer)의 속도는 분당 9300 회전으로 고정하여 분무하였다.

건조 분무법으로 제조된 분말을 사용하여 하부 SS41 강 기판에 용사 코팅을 하였다. 고체 전해질체 층만 얻기 위하여 질산(65% 수용액)을 사용하여 하부 기판을 제거하였다. 얻어진 전해질체 막 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 아세톤과 TCE(Trichloro-ethylene)로 세척하였다.

플라즈마 용사 중에 생긴 기공을 줄이기 위한 충전 물질인  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ (CGO) 졸은 초산 세륨 수화물(cerium acetate hydrate)와 초산 가돌리늄 수화물(gadolinium acetate hydrate)을 출발 원료로 이를 각각 물 분율로 0.8과 0.2로 혼합한 뒤 아세트산을 용매로 하여 120~130°C의 온도로 약 한시간 동안 교반 가열하여 제조하였다. CGO 전해질체에 CGO 졸을 충전 시킨 후 결정화 한 후 충전상태를 확인하기 위해 전해질체물질과 다른  $Y_2O_3$ 가 8 mol% 포함된  $ZrO_2$ (YSZ) 졸을 합성하였다. YSZ 졸은 지르코늄 부톡사이드(zirconium butoxide)를 1-부탄올로 희석해

수분과의 반응을 억제하였고, 초산 이트륨 수화물(yttrium acetate hydrate)을 진공오븐내에서 건조시켜 내부의 수분을 제거한 후, 앞서 희석된 지르코늄 부톡사이드(zirconium butoxide) 용액과 120~130°C에서 혼합하였다. 혼합된 용액에 킬레이트제(EAcAc)를 첨가한 뒤 1시간 동안 교반하여 제조하였다. 제조된 졸에 고체 전해질체를 담근 후, 10분 간 초음파를 가하여 기공에 졸이 쉽게 스며들게 하였다. 충전 처리된 고체 전해질체는 승온 속도 10°C/min 로 900°C에서 1시간 동안 열처리하여 충전 물질을 결정화 시켰다.

전해질체의 충전 횟수 변화에 따라 기공률, 상대밀도, 가스 투과율, 전기 전도도의 변화를 살펴보았다. 기공률은 수은 침투법으로 상대밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였다. 가스 투과율은 충전 횟수에 따른 산소 가스 투과율을 측정하였다. 투과율 측정은 시편을 가스 유입구와 연결된 알루미늄 튜브의 끝에 위치하게 한 다음 유리 링(glass ring)을 이용하여 봉합하였다. 가스 투과를 측정하기 전에 시편의 온도를 850°C로 공기 분위기에서 1시간 동안 가열하여 봉합을 위한 유리를 연화시켜 녹였다. 가스 투과율은 상온, 600, 700, 800°C의 온도에서 측정하였으며 전해질체 양쪽의 압력차를 38~190 cmHg로 변화시키면서 가스 유량계(gas flowmeter)를 이용하여 측정하였다.<sup>9)</sup> 전기전도도의 측정을 위해 A.C. impedance 분석기(HP, LF4123)를 이용하였다. 전극은 Pt paste(Heraeus CL11-5100)를 스크린 프린팅(screen printing)법을 이용하여 325 mesh 크기의 스크린을 통해 전해질체 양측에 프린팅 한 후 1000°C에서 1시간 동안 가열시켜 전해질체에 부착시켰다.<sup>10)</sup> 온도 범위는 500~800°C의 범위에서 50°C 간격으로 주파수 100Hz~13 MHz의 범위에서 측정하였다.

전해질체의 미세구조 관찰을 위해 주사전자 현미경(JSM-5310LV, Jeol, Tokyo, Japan)을 이용하였으며, 기공내의 충전을 확인하기 위해 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; JSM-5310LV, Jeol, Tokyo, Japan) 분석을 행하였다. 열처리 된 겔 분말과 충전제 및 용사된 전해질체의 결정상태 확인을 위해 diffractometer(Rigaku, D/Max-2A)를 사용하였다. XRD 분석 회절각(2 $\theta$ )은 20에서 70°의 범위로 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

플라즈마 용사 코팅층의 단면을 연마한 SEM 사진을 Fig. 1에 나타냈다. 합성된 전해질체의 두께는 약 250~300  $\mu$ m로 확인되었으며 내부에 많은 기공들이 존재함을 알 수 있었다.

용사법에 의해 제조된 전해질체와 졸의 결정화 거동을

유추하기 위해 각 온도에서 열처리된 겔분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 용사된 코팅층과 열처리된 분말 모두 공통적으로 결정화된 CGO 상을 나타냈다. 분말의 온도가 높아질수록 FCC 구조의 결정면인 (111), (200), (220), (311) 등의 결정화도가 증가되는 경향을 보이며 급격한 증가는 약 800°C에서 관찰되었다. 실제 내부로 침투된 졸의 완전한 결정화를 위해 본 연구의 열처리 온도는 900°C로 결정하였다.

충전 공정을 거친 졸이 열처리 후 CGO의 결정상으로 나타나는지 확인하기 위해 합성한 졸에 알루미늄 기판을 담아 초음파처리 후 900°C에서 1시간 열처리를 10회 실시한 시편의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타냈다 충전

처리된 기판표면의 졸이 열처리에 의해 결정화되었음을 알 수 있다.

충전 횟수 증가에 따른 시편의 기공률과 밀도의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 충전 횟수가 증가할수록 기공률은 감소하고 밀도는 증가 경향을 보였다. 5회 충전 후 그 감소와 증가폭은 줄어드는 경향을 보였다.

고체 전해질체의 기공률 감소와 밀도의 증가가 내부 기공의 충전 공정에 의해 이루어졌는지를 EDS 분석을 통해 확인하기 위해 CGO와 다른 물질인  $Y_2O_3$ 가 8 mol% 포함된 지르코니아 분말로 용사된 시편에 CGO 졸을 충전시키고 열처리하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

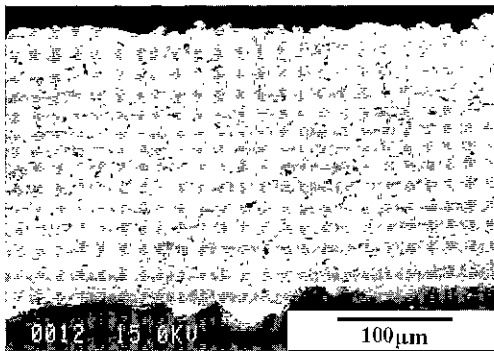


Fig. 1. Cross sectional SEM micrograph of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  plasma sprayed coating.

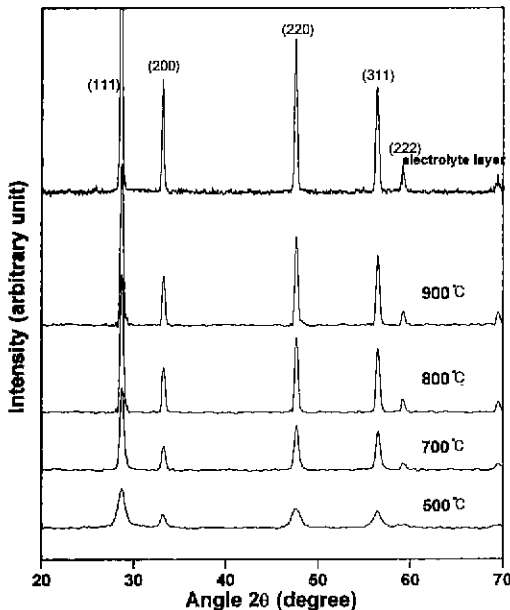


Fig. 2. XRD pattern of electrolyte layer and  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  powder heat-treated at various temperatures for 1 h.

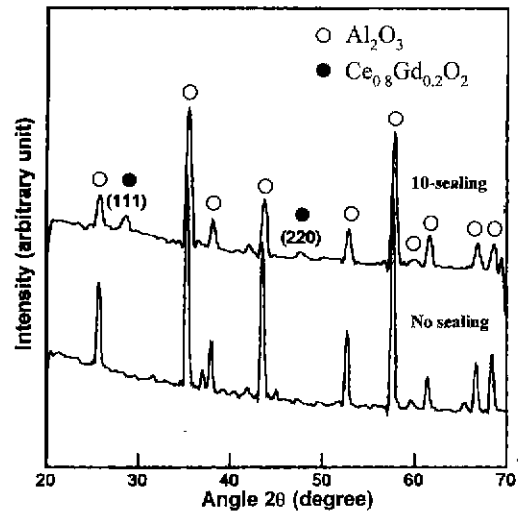


Fig. 3. XRD patterns of alumina substrate with and without  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  sealing treatment.

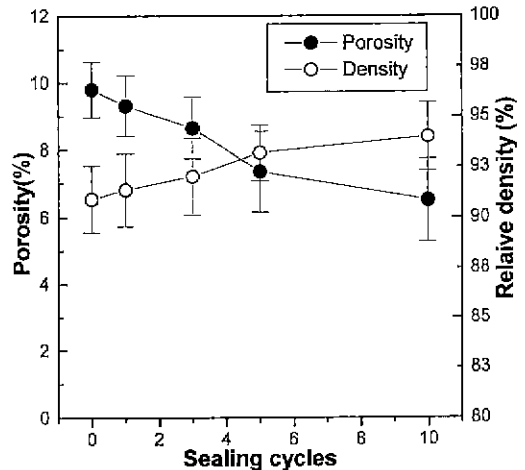


Fig. 4. Porosity and density of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  based electrolytes as a function of sealing cycle.

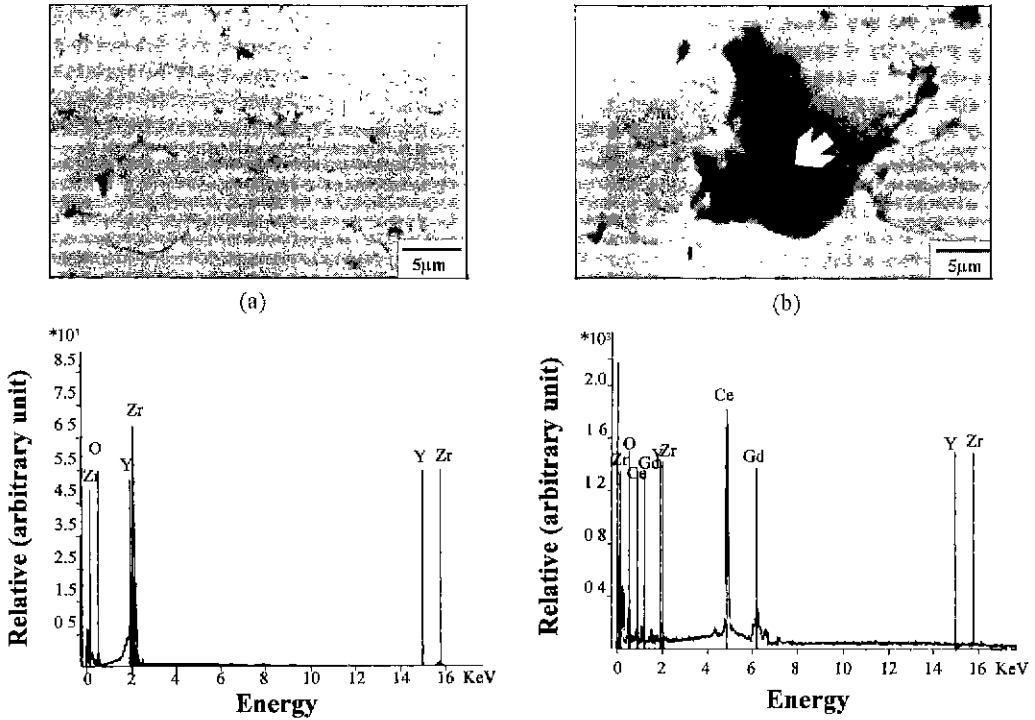


Fig. 5. The EDS analysis of plasma-sprayed YSZ electrolyte after sealing treatment with  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ ; (a) matrix and (b) pore.

Fig. 5(a)에서 표시된 전해질체의 기공을 포함하지 않은 부분에서 실시된 EDS 분석 결과 Zr, Y, O 원소의 peak가 나타났으며, Fig. 5(b)에서 표시된 기공 영역에서 실시된 EDS 분석 결과 Ce, Gd, O 원소의 peak가 뚜렷이 나타났으며 matrix 부분에서 나타났던 Zr, Y 원소도 발견할 수 있었다. 이 결과는 전해질체의 내부기공이 충전물질에 의해 채워졌으며 그 결과 기공률 감소와 밀도 증가를 수반함을 알 수 있다. Ce, Gd 원소들이 전해질체 내부의 기공에서도 발견되는 것으로 보아 내부의 기공이 표면과 연결되어 있는 개기공(open pore)이라면 내부 기공에도 줄의 침투에 의한 충전이 가능함을 알 수 있다.

Fig. 6에 고체 전해질체 시편으로 격리된 양쪽의 압력 차를 1 기압으로 일정하게 한 후 충전 횟수에 따른 산소 가스 투과율의 변화를 조사하여 그 결과를 나타냈다. 상온에서 가스 투과율이 가장 컸으며 측정 온도가 증가할수록 전해질체를 통과하여 흐르는 가스의 양이 감소하였다. 이는 실험온도가 변화되면 가스의 부피도 변화하므로 같은 조건인 상온에서의 가스 부피로 흐른 가스의 양을 계산하였기 때문이다. 충전 횟수에 따른 가스 투과율을 살펴보면 충전 횟수가 증가할수록 산소 가스 투과율은 모든 측정 온도 범위에서 감소하고 있음을 알 수 있었다. 또한 충전 처리되지 않은 시편의 가스 투과율과 10회 충

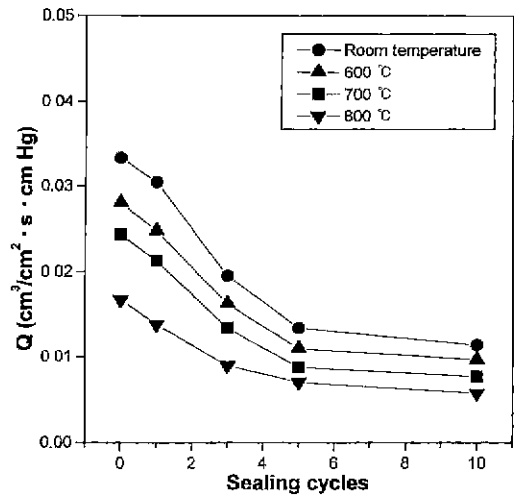


Fig. 6. Oxygen gas permeability of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  electrolytes as a function of sealing cycle at different temperatures under 1 atm pressure difference of oxygen gas.

전 처리된 시편의 가스 투과율을 비교해 보면 10회 충전 처리된 시편의 가스 투과율이 60% 이상 감소한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7에 10회 충전 처리된 전해질체와 충전 처리를 하지 않은 전해질체의 압력 변화에 따른 산소 가스 투과율

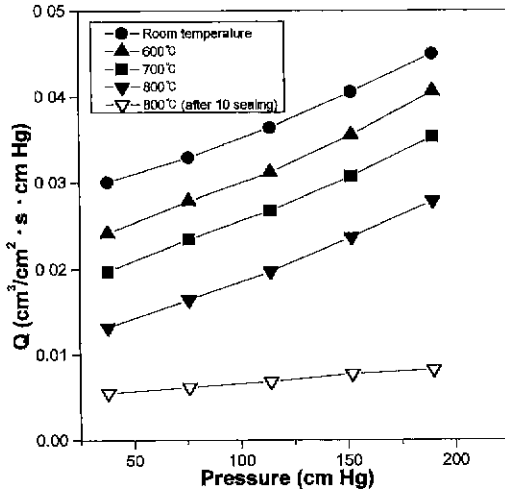


Fig. 7.  $O_2$  gas permeability of plasma sprayed electrolytes and 10 times sealed as a function of inlet oxygen gas pressure at different temperatures.

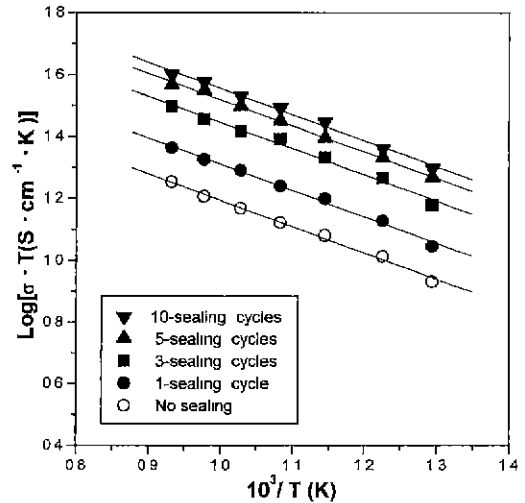


Fig. 8. Arrhenius plots for ionic conductivity of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$  electrolytes with various numbers of sealing

을 나타냈다. 측정 온도가 증가할수록 전해질체를 통과하여 흐르는 가스의 양이 감소하는 경향을 보였으며, 모든 측정 온도 범위에서 압력이 증가할수록 투과율이 직선적으로 증가하였다. 따라서 충전 처리를 하지 않은 전해질체에서 산소 가스는 기공을 통한 점성유동(viscous flow) 거동을 보이며 투과됨을 알 수 있다.<sup>11)</sup>

10회 충전 처리된 전해질체는 압력의 영향을 크게 받지 않음을 알 수 있다. 따라서 10회 충전 처리된 전해질체에서 산소 가스의 투과는 기공의 크기가 가스의 mean free path 보다 작을 때 관찰되는 Knudsen 유동에 가까운 거동을 보인다.<sup>12)</sup> 전해질체의 표면에 존재하는 대부분의 기공이 10회의 반복적 공정에 의해 충전되어 산소 가스의 투과가 억제되고 있음을 나타낸다. 그러나 압력증가에 따라 투과량이 조금씩 증가하는 경향을 보여 미세 기공이 완전히 충전되지는 못한 것으로 판단된다.

플라즈마 용사에 의해 제조된 전해질체의 충전 횟수에 따른 이온 전도도를 구하기 위해 complex impedance plot 으로부터 전해질체의 결정립 저항을 측정한 후 이온 전도도를 계산하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다 측정 온도 범위는 500~800°C이었다. 결과를 살펴보면 충전 횟수가 증가함에 따라 모든 측정 온도 범위에서 이온 전도도가 증가함을 알 수 있다. 10회 충전 처리된 시편은 충전 처리되지 않은 시편보다 800°C에서 이온 전도도가 30% 이상 향상되었다. 이온 전도도의 증가율은 5회 충전 처리 이후에는 둔화되는 경향을 보이고 있다. Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이 산소 이온 활성화 에너지를 나타내는 직선의 기울기는 충전 횟수가 증가하여도 거의 일정함을 보인다.<sup>13)</sup> 이는 CGO 코팅에 동일체료인 CGO

충전체가 채워져 이온 전도도는 증가되었으나 산소이온 이동의 거동에는 변화가 없음을 나타낸다.

#### 4. 결 론

CGO 분말을 사용하여 플라즈마 용사법에 의해 제조된 고체 전해질체를 기공충전 처리한 후 기공률과 가스 투과율, 그리고 전기적 특성 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 충전 횟수가 증가할수록 기공률이 9.8%에서 6.5%로 감소하였으나 횟수가 증가할수록 기공률 감소율은 낮아짐을 보이고 있었다. 기공률이 감소함에 따라 상대밀도가 90.9%에서 94%로 증가하였고, 산소 가스 투과율은 800°C에서  $16.7 \times 10^3 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 에서  $5.7 \times 10^3 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 로 감소하였다. 이는 전해질체에 존재하는 기공이 CGO 졸로 충전된 후 결정화되었기 때문으로 확인되었다. 충전 횟수가 증가함에 따라 전도도가  $1.01 \times 10^{-2} (\text{Scm})^{-1}$ 에서  $1.36 \times 10^{-2} (\text{Scm})^{-1}$ 로 증가하였다. 특히 10회 충전 처리된 시편의 이온 전도도값은 충전 처리되지 않은 시편의 것 보다 800°C에서 전도도가 30% 이상 향상되었다. 이것은 절연체로 작용하였던 전해질체의 기공이 충전 공정에 의해 전도체 결정으로 채워졌기 때문이다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Educational Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, "High Oxide Conduction in Sintered  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Containing  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , or  $\text{La}_2\text{O}_3$ ," *J. Appl. Electrochem.* **2**, 97-104 (1972).
2. R. N. Blumenthal, F. S. Brugner and J. E. Garner, "The Electrical Conductivity of CaO-Doped Nonstoichiometric Cerium Oxide from 700 to 1500°C." *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1230-1237 (1973).
3. D. A. J. Ramm and T. W. Clyne, "Correlation between Spraying Conditions and Microstructure for Alumina Coatings Produced by HVOF and VPS," Proc. of the 7th Thermal Spray Conf., 20-24 June 1994, Boston Massachusetts. p. 245-250.
4. M. Scaglioni, F. Parmigiani, G. Chioldelli, A. Magistris, G. Samoggia and G. Lanzi, "Plasma-Sprayed Zirconia Electrolytes." *Solid State Ionics* **28-30**, 1766-1769 (1988).
5. L.-W. Tai and P. A. Lessing "Plasma Spraying of Porous Electrodes for a Planar Solid Oxide Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(3), 501-504 (1991).
6. H. Eschnauer and E. Lugcheider, "Metallic and Ceramic Powders for Vacuum Plasma Coatings," *Thin Solid Films*, **118**, 421-435 (1984).
7. D. K. Das and R. Sivakumar, "Modelling of the Temperature and Velocity of Ceramic Powder Particles in Plasma Frame-II Zirconia." *Acta metall. Mater.*, **38**(11), 2193-2198 (1990).
8. 김장엽, 유석원, 임대순. "알루미나 첨가가 플라즈마 용사된 세리아계 전해질체 코팅층의 미세구조 및 기계적 특성에 미치는 영향," *요업학회지*, **35**(6), 610-618 (1998).
9. 김장엽, "알루미나 첨가와 기공 충전이 플라즈마 용사된 세리아계 전해질체의 기계적 및 전기적 특성에 미치는 영향," *고려대 재료공학과 대학원 박사학위 논문* (1997).
10. R. Gerhardt and A. S. Nowick, "Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations. I, Electrical Measurements." *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(9), 641-646 (1986).
11. Y. Kaga, Y. Ohno, K. Tsukamoto and F. Uchiyama, "Relationships Between The Gas Permeabilities and The Microstructures of Plasma Sprayed Oxide Layers." *Solid State Ionics*, **40/41**, 1000-1002 (1990).
12. D. Wang, K. Li and W. K. Teo, "Effects of Temperature and Pressure on Gas Permeation Properties in Asymmetric Membrane," *J. Membrane Science*, **105**, 89-101 (1995).
13. R. Gerhardt and A. S. Nowick, "Grain-Boundary Effect in Ceria Doped with Trivalent Cations : I, Electrical Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.* **69**(9), 641-646 (1986).