

전착법에 의한 음극지지형 SOFC 전해질막 제조

김상우 · 이병호 · 손용배 · 송휴섭

세라믹공정연구센터, 한국과학기술연구원

Preparation of Electrolyte Film for Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition

Sang Woo Kim · Byong-Ho Lee · Yong-Bai Son · Hue-Sup Song

Ceramic Processing Research Center, KIST

(1999년 1월 28일 접수, 1999년 3월 22일 게재승인)

초 록 : 전착법(EPD)에 의한 음극지지형 SOFC 단전지용 전해질 제조를 위하여 NiO-YSZ 다공성 기판 위에 극성이 서로 다른 전착용액을 사용하여 안정화 지르코니아 균일막 형성을 위한 전착조건과 막특성을 조사하였다. 알콜계 용액과는 달리 수계 용액에서 정전류, 0.138 mA/cm² 이상에서 전극반응으로 생성한 기포에 의한 막결함이 생성하였으며 막무게 증가율이 감소하였다. 균일막 형성은 알콜계 용액에서 전극반응없이 안정한 전압특성을 보이는 정전류 0.035 mA/cm²를 10초간 인가하였을 때 얻어졌다.

Abstract : An yttria-stabilized zirconia(YSZ) thin film on a porous NiO-YSZ substrate for an anode support type solid oxide fuel cell(SOFC) was prepared by an electrophoretic deposition(EPD). Deposition condition and film properties in order to obtain the homogeneous YSZ thin film from the EPD solution with different polarity were studied. In different case of alcohol solution, hydrogen gas was produced in aqueous solution from the electrolyte reaction under constant current above 0.138 mA/cm². Its reaction generated the bubble-formed defect in the deposited film and decreased weight of the film. The homogeneous YSZ thin film was formed in alcohol solution at a constant current, 0.035 mA/cm² for 10 s.

1. 서론

최근 전자분야를 중심으로 작고, 경량이며 고성능화 제품의 추세에 따라, 이들 제품에 사용되는 세라믹 부품에서도 소형화 및 고기능성을 달성하기 위한 박막 제조기술의 연구개발이 활발하다¹⁻⁴⁾. 세라믹 박막 제조기술중 전착법(Electrophoretic Deposition; EPD)은 1740년대 인도의 G. M. Bose에 의해 발견된 전기장하에서 용액내 하전된 입자의 운동인 전기영동(electrophoresis) 현상을 이용하여 1927년 Harsanyi가 백금 양극에 텅스텐과 ThO₂막을 형성시킴으로써 시작된 것으로 알려져 있다⁵⁾. 전착법은 막이 형성되는 기판의 형상에 대한 제약이 없고 막형성시간이 짧으며, 또한 막의 제조장비가 간단하며, 연속작업이 가능해 대량생산이 용이하다. 이러한 장점으로 인하여 전착법은 방향성이 높은 고온 초전도막의 형성이나 컴퓨터 메

모리 부품, BaTiO₃, PLZT, FED 등의 전자재료, 고온재료 및 고체산화물 연료전지(SOFC)의 구성층 막제조에 이르기까지 첨단분야에서 광범위하게 이용되고 있다⁵⁻¹⁰⁾.

전착법은 분말입자가 용액내에서 하전되고 전기장하에서 움직이는 전기영동 현상과 하전된 입자들이 전극주위로 이동하여 coagulation되고 치밀한 층을 형성하는 두 과정으로 구성된다¹¹⁾. 첫번째 과정에서 입자가 전기전도성이 없는 세라믹 분말인 경우 분말에 전기적 이동도를 부여해 주기 위하여 입자표면을 하전시켜야 하며, 하전된 입자의 거동은 용액의 안정화와 형성된 막의 특성에 영향을 준다. 막의 특성에 영향을 줄 수 있는 인자들은 용액의 안정화, 농도, 용매의 종류등의 내부적 요인과 인가전류, 시간, 온도, 기판특성 등의 외부적 요인을 들 수 있다. 내부적 요인은 주로 용액의 특성에 관련된 것으로 입자간의 응집을 막고 입자에 하전

층을 형성하여 이동도를 부여해 주는 인자다. 외부적 요인은 기계적 변수로 막의 형성속도, 균일도, 두께 등을 조절하는 인자이다.

전착법은 정적상태의 용액안정화를 요하는 침적 코팅법과는 달리 전장하에서 입자의 이동흐름을 일정하게 가져가도록 제어하여야 한다. 균일막을 얻기 위해서는 전장하에서의 용액거동과 전극반응등의 전기화학적 이해가 필요하다. 특히 음극지지형 SOFC에서는 다공성인 NiO-YSZ(환원후 Ni-YSZ) 음극 기관위에 10 μ m이하의 치밀한 지르코니아 박막을 형성하여야 하기 때문에, 다공성 기관위에서 전해질 막을 형성하는 전착특성에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 극성이 다른 전착용액을 사용하여 전착법에 의해 다공성 기관위에 지르코니아 전해질 막을 형성하는 박막 제조기술에 대한 연구를 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 전착용액은 증류수와 무수알콜(CARLO ERBA)을 주 용매로 하고, 용매에 대하여 이트리아 안정화지르코니아(TZ-8Y, Tosho사) 분말을 2 vol. % 가 되도록 분산시키고, 여기에 유기 전해질인 PEI (polyethylenimine)을 고상에 대하여 1 wt%로 첨가하여 제조하였다. 혼합용액은 10시간 동안 불밀 후 초음파분쇄기로 10분간을 처리하였다. 박막의 균일성과 소결성을 증대시키기 위하여 제조된 현탁액을 침강하였으며, 침강후 제조된 혼합용액을 0.25%로 희석하여 사용하였다. SOFC에서 기관을 음극지지형 기관으로 사용하기 위해서 충분한 기공률을 가지고 기공을 통하여 gas들이 반응 site로 이동하기에 용이하여야 하는 특성들이 필요하다. 따라서 전해질을 입히기 위한 다공성 기관은 산화니켈과 지르코니아가 1 : 1로 구성되고 기공이 약 40%가 되도록 제조하였다. 제조된 다공성 NiO-YSZ 기관은 전착법에 의해 지르코니아막을 코팅하고 건조한 후 승온속도, 3 $^{\circ}$ C/min로 하여 1400 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 소결하였다. 소결체는 표면과 단면을 SEM 관찰하여 결함유무와 막두께를 측정하였다. 본 실험의 제조공정도를 Fig. 1에 보였다.

본 실험에서 사용한 EPD 장치의 개략도를 Fig.

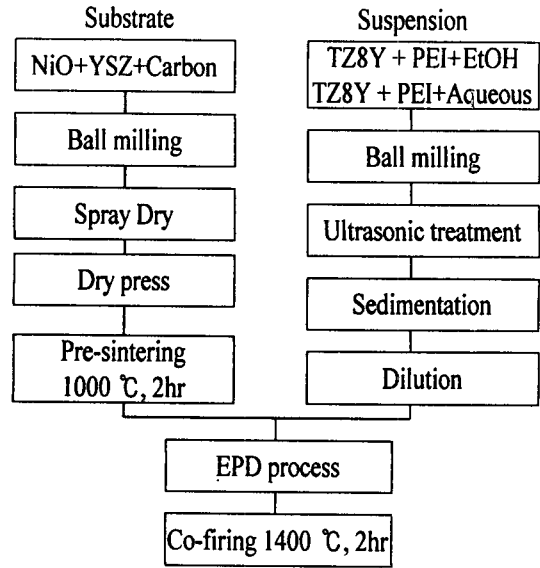


Fig. 1. Flowchart for the preparation of YSZ film and NiO-YSZ porous substrate.

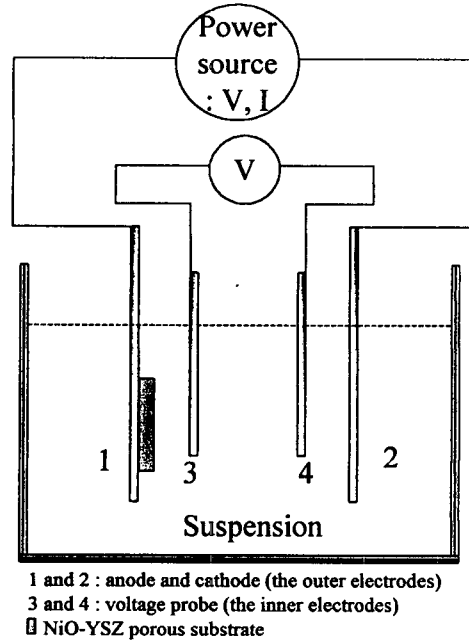


Fig. 2. Schematic of 4-probe measurement unit.

2에 보였다. Fig. 2에서 1과 2는 외부전극으로 각각 음극과 양극을 나타내며 3과 4는 정전류 인가시 전착용액의 전기적 특성을 측정하는 내부전극이다. 전극과 전극사이의 거리는 20 mm로 고정하였으며, 전극은 stainless steel을 사용하였다. 다공성 기관이 위치한 음극과 양극의 양단에 power supply로

0.035~0.519 mA/cm²의 정전류를 인가하여 전극에 걸리는 전압과 전착용액에 걸리는 저항 혹은 전압을 4-probe로 측정하였다. 측정시 사용된 powersource는 KEITHLEY사의 237 voltage high source measure unit 이었으며, 현탁액에 인가된 전압은 KEITHLEY사의 multimeter를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figs. 3 및 4는 알콜을 용매로 한 전착용액에서 정전류를 전극양단에 걸어 주었을 때 인가전류에 따르는 시간대 전압강하의 변화를 각각 외부전극(1-2)과 내부전극(3-4)에 대하여 측정한 결과이다. 전기장을 전극양단에 인가하면 시간이 경과함에 따라 막의 형성에 의하여 전기장 강하를 일으키게 된다. 전기장을 정전류로 인가하였을 경우 막형성 때문에 저항이 높아져 전기장 강하가 일어나면 양단에 걸리는 입력전력을 power source를 통해 자동적으로 높게 보상해 주기 때문에 출력되는 용액내 전극간 전류 혹은 전압의 변화폭은 더욱 크게 된다.

Fig. 3은 분말부피가 0.25%인 용액에서 정전류를 0.035~0.346 mA/cm²의 범위로 변화하여 인가했을 때 시간에 대한 전극간 전압을 측정한 결과이

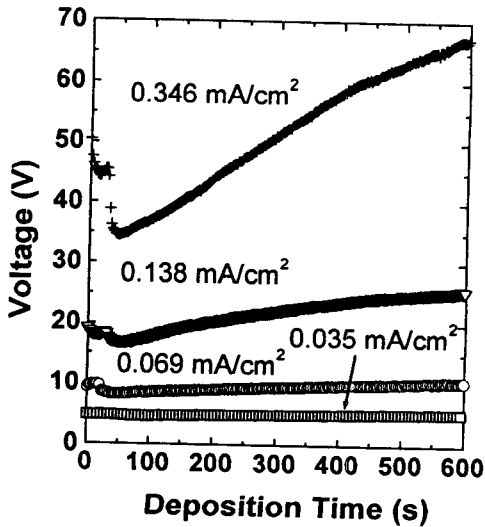


Fig. 3. Change of outer voltage as a function of deposition time in alcohol solution on the porous NiO-YSZ substrate.

다. Fig. 3에서 인가한 정전류를 높이면 전극전압과 용액전압이 모두 증가하는 것은 인가전류에 따라 입자이동 속도가 증가함을 나타낸다. Fig. 3에서 정전류를 인가하면 전착초기 약 60초까지 전극전압이 증가하다가 갑자기 감소하는 전이구간이 존재한다. 인가전류가 0.035 mA/cm²로 낮을 경우 전이구간 후 전극전압은 약간 증가한 후 평형 전압에 도달하지만, 인가전류 0.035 mA/cm²이상에서는 전착초기에 감소폭도 크고 시간에 따라 전극전압이 계속 증가하는 추세를 보인다.

Fig. 4. 는 전착시간에 따른 내부전극간 전압변화를 측정한 결과로 전착시 용액의 전압변화를 나타낸다. 0.069 mA/cm²의 작은 정전류를 가한 경우 초기에 출력전압이 크게 증가하다가 시간이 지나면

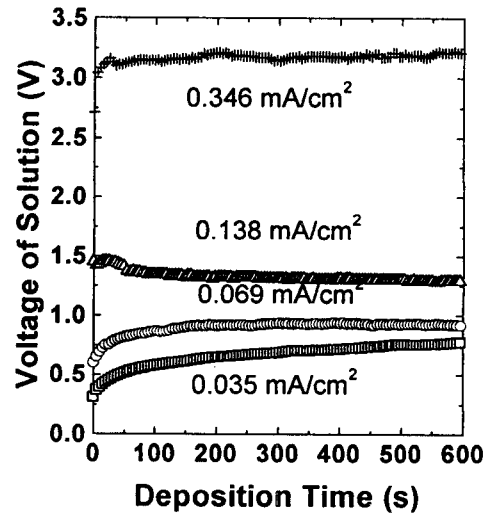


Fig. 4. Change of inner voltage as a function of deposition time in alcohol solution.

서 완만히 증가하는 양상을 보인다. 정전류 0.138 mA/cm²를 가하면 초기에 내부전극간 전압이 약간의 감소를 보인 후 거의 전압이 일정하게 되는 평형전압을 이루며 0.346 mA/cm²에서 불안정한 용액특성을 보여준다.

Fig. 5 및 6은 수계 전착용액에서 정전류를 전극양단에 걸어 주었을 때 인가전류에 따른 시간에 따른 전압강하를 각각 외부전극과 내부전극에 대하여 측정한 그래프이다. Fig. 5는 분말부피가 0.25%인 용액에서 정전류를 0.069~0.519 mA/cm²의 범위로 변화하여 인가했을 때 시간에 따른 외부전극간의

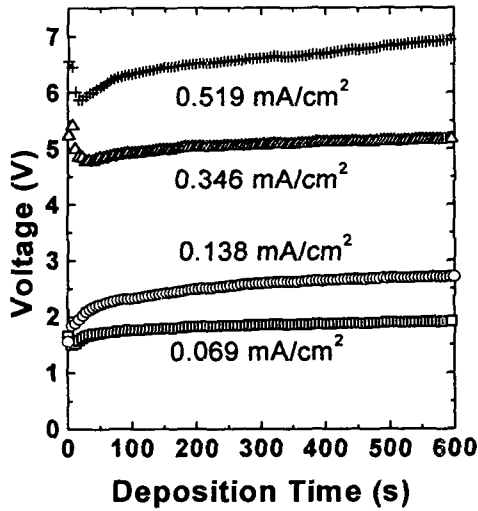


Fig. 5. Change of outer voltage as a function of deposition time in aqueous solution.

전압을 측정된 결과이다. Fig. 3의 알콜계 용액의 외부전극간 전압과는 달리 동일한 정전류를 인가하였을 때 전 범위에서 전압이 낮은 값을 갖음을 볼 수 있다. 이것은 알콜용액에서 보다 수용액에서 전극저항이 낮음을 의미하며, 사용한 용매의 유전상수, 점도등의 차이에 기인한 영향이다.

Fig. 6은 수용액에서의 전착시간에 따른 내부전극간 전압변화를 보인 것으로 전기장이 걸린 상태의 용액자체 전압을 나타낸다. 0.069 mA/cm²의 작

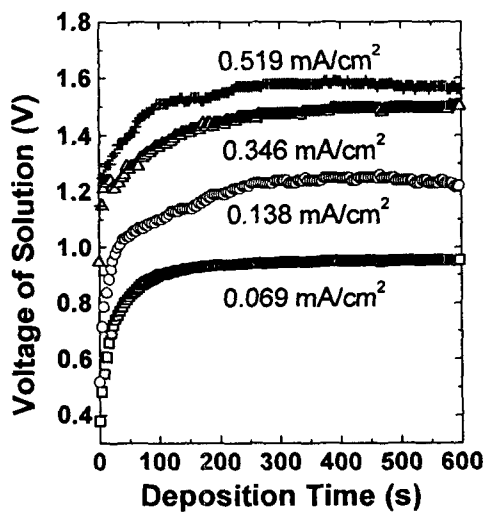


Fig. 6. Change of inner voltage as a function of deposition time in aqueous solution.

은 정전류를 가한 경우 초기에 전압이 크게 증가하다가 시간이 지나면서 120초에서부터 일정한 값을 가지는 평형전압을 이룬다. 인가전류 0.138 mA/cm² 이상으로 가하면 초기인 전착시간 60초까지 전압이 크게 증가하는 경향을 보인 후 250초까지 완만히 증가하며 시간이 더욱 증가하면 전압이 거의 일정하게 되는 평형전압을 이룬다. 이때 막형성이 더 이상 진행되지 않고 성장이 멈추게 된다.

Fig. 7은 에탄올 분산용매에서 전착시간을 600초로 일정하게 하였을 때 인가전압의 증가에 따른 막의 무게증가를 보이고 있다. 0.138 mA/cm²까지 인가전류가 증가하면 막의 무게가 증가한다. 이 결

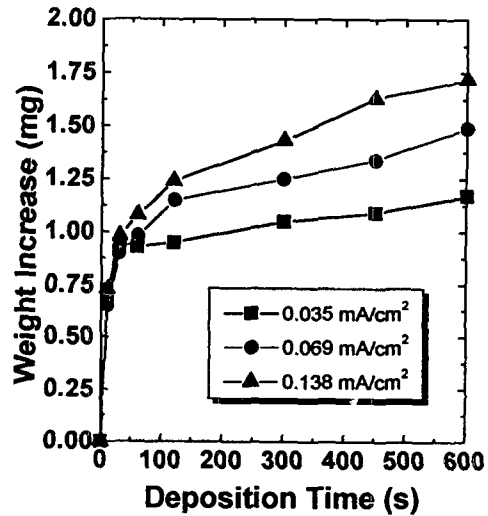


Fig. 7. Weight increase of zirconia film as a function of deposition time in alcohol solution under constant current.

과는 입자이동속도가 인가전류의 증가에 따라 비례하여 빨라짐을 보여준다. 인가전류 0.035~0.138 mA/cm²의 실험범위에서 시간이 10초에서 30초까지 짧을 때 무게증가가 급속히 일어나며 30초 이후에는 무게증가속도가 느려져서 600초까지 안정적인 증가추세를 보인다. 정전압을 인가한 Fig. 8에서는 정전류의 경우와 같이 전착초기 30초까지는 급속히 무게가 증가하다가 증가속도가 둔화되어 120초까지 약간의 무게를 보인다. 이것은 전착이 진행되면서 기판표면의 전착막이 두께가 두꺼워지면서 생기는 전착막의 저항의 증가와 본 연구에서

제조된 다공성 기판에 존재하는 모세관력의 감소로부터 야기되는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 수용액하에서 제조된 안정화 지르코니아 막의 무게변화 결과이다. 0.138 mA/cm²으로 같은 정전류 조건에서 무게증가율은 에탄올에서 보다 수용액에서 무게증가가 적음을 보이고 있다. 0.138 mA/cm²의 경우 60초 이후 전착시간에 따라서 무게가 거의 증가하지 않고 일정한 값을 갖는다. 한편 인가 전류가 0.346 및 0.519 mA/cm²으로 높아지면 시간이 300초까지 증가하면 무게 또한 증가하지만

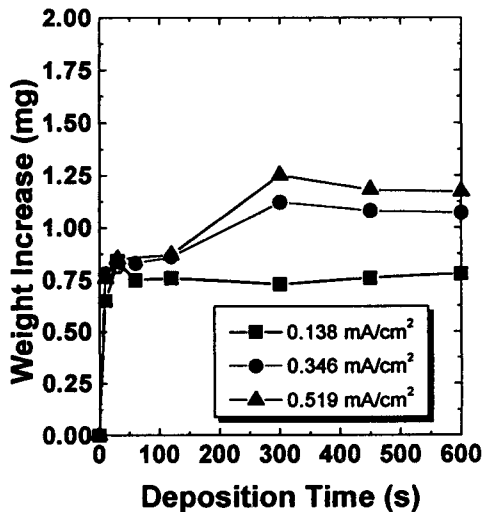
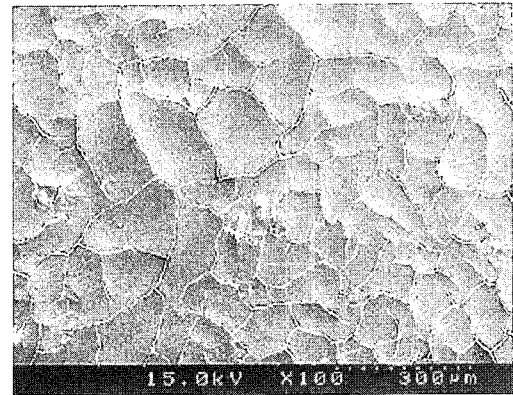


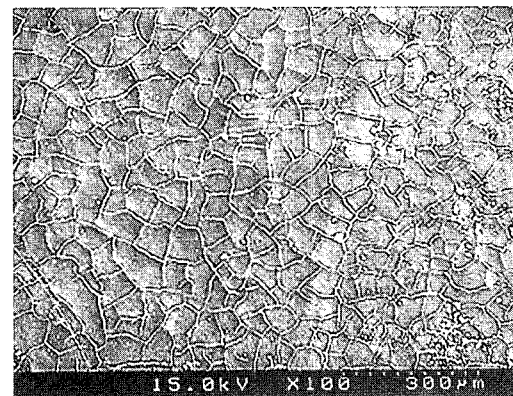
Fig. 8. Weight increase of zirconia film as a function of deposition time in alcohol solution under constant current.

300초 이후에는 무게가 오히려 약간 감소하는 경향을 나타낸다. 강한 극성용매인 수용액의 경우 전착과정 중에 전극표면에서 물의 가수분해에 의하여 가스가 전극표면에서 생성하여 형성된 막에 기포로 인한 결함이 예상된다. 결국 전극반응이 다공성 기판위에 전착된 막의 무게가 300초 이후에 감소하는 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

Fig. 9 및 Fig. 10은 각각 알콜과 물을 사용한 용액으로부터 전착법으로 제조한 안정화 지르코니아 막을 1400℃에서 2시간 동안 소결한 막의 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 알콜을 분산매로 한 Fig. 9(a) 및 (b)는 각각 인가전류를 0.138 mA/cm² 및 0.346 mA/cm²로 일정하게 600초간 걸어 주었을 때 미세구조 사진으로 전극반응으로 발생된 기포흔적



(a)



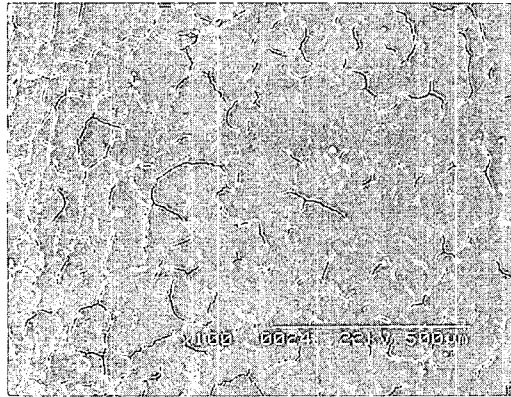
(b)

Fig. 9. SEM micrograph of the sintered zirconia film prepared in alcohol solution at a) 0.138mA/cm² and b) 0.346mA/cm² for 600 s.

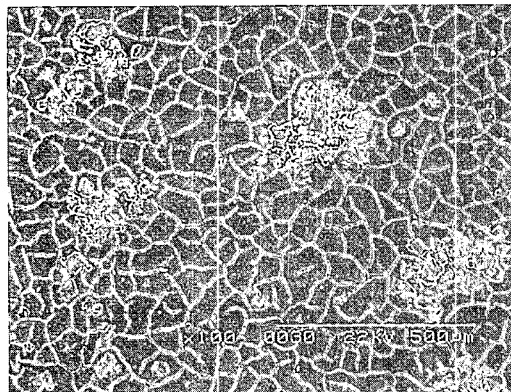
들은 관찰할 수 없었다. 이것은 에탄올이 물보다 가수분해가 느리게 일어나기 때문이지만 인가전류가 0.346 mA/cm²로 높음에도 불구하고 결함이 보이지 않는 것은 에탄올의 낮은 표면장력에 기인한 것이라 판단된다.

Fig. 10(a)와 (b)는 수용액에서 인가전류를 각각 0.138 mA/cm²와 0.346 mA/cm²로 일정하게 600초간 걸어 주었을 때 전착막의 미세구조이다. Fig. 10(a)의 정전류 0.138 mA/cm²를 인가시 전극반응에 기인한 막의 결함은 관찰되지 않았으나 정전류 0.346 mA/cm²을 인가한 (b)에서는 전극반응에 의한 기포흔적이 관찰됨을 볼 수 있다. 인가전류가 더욱 증가하면 결함이 더욱 증가한다. Fig. 8에서 본 바와 같이 인가 전류가 0.346 mA/cm² 이상으로

높아지면 300초 이상에서 전착무게가 오히려 감소한 것은 전극반응이 주요인으로 작용한 것임을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 10. SEM micrograph of the sintered zirconia film prepared in aqueous solution at a) 0.138mA/cm² and b) 0.346mA/cm² for 600 s.

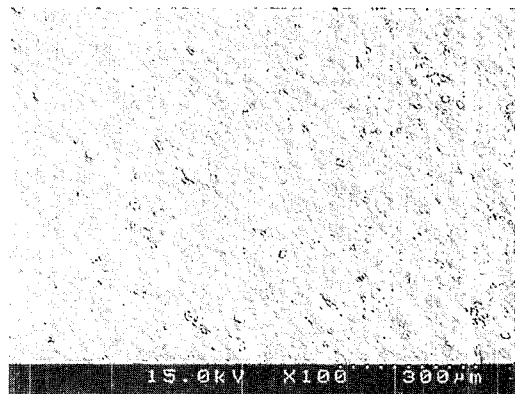
알콜 용액에서 전착한 경우 시간이 증가하면 전착무게가 계속하여 증가하지만 수용액의 경우 전극반응이 일어나는 정전류 0.346 mA/cm² 이상 인가한 경우 300초 이후에 막무게가 감소함을 나타낸다. 이같이 막무게가 감소하는 것은 가수분해에 의한 가스의 생성으로 막표면에서의 입자 형성이 방해되기 때문인 것으로 예상된다. 수용액의 경우와는 달리 극성이 낮은 에탄올의 경우 표면장력이 물의 1/3로 작기 때문에 높은 인가전류를 인가하여 가수분해가 일어나 가스가 생성되어도 막표면에서 쉽게 이탈할 수 있기 때문에 전극반응이 일어난다

해도 막결함이 나타나지 않는 경우도 예상할 수 있다. 용매에 따른 막의 특성은 Fig. 9 및 10에서 관찰한 바와 같이 수용액에서 제조된 막에서 전극반응으로 인한 큰 기포로 생성된 결함으로부터도 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 이때 생성된 막 표면에서의 균열은 gas tight 한 구조를 가지지 못하며 SOFC에 적용하지 못한다.

Fig. 11 (a)와 (b)는 에탄올을 용매로한 전착용액에서 0.035 mA/cm²의 정전류를 30초간 인가하여 다공성 기판위에 제조된 소결체 박막의 단면과 표면을 보여주는 SEM 사진이다. 제조된 지르코니아



(a)



(b)

Fig. 11. SEM micrograph of the polished surface of zirconia film prepared in alcohol solution at 0.035mA/cm² for 10 s. (a) Fracture (b) Surface.

막은 균일하고 치밀하였으며 약 7 µm로 음극지지형 SOFC 단전지의 전해질에 적합한 막임을 확인할 수 있다. Fig. 9와 10의 전착막에서 발생한 균열은

공정상에서 에탄올을 용매로한 전착용액에서 전착 시간을 30초 이내로 단축하며, 인가정전류의 농도를 0.035 mA/cm²로 낮추어 제조할 때 제거할 수 있다.

4. 결 론

전착법에 의해 다공성 기판위에 균일하고 치밀한 지르코니아 막을 제조하기 위하여 용매의 특성과 전착조건을 변화하였으며, 또한 전착시의 시간에 따른 외부 및 내부의 전극간 전압변화, 막의 무게, 그리고 미세구조를 관찰하였다. 정전압 인가시간에 따른 용액내의 전압특성변화는 막의 형성속도와 전극반응 유무를 예측하게 하는 유용한 정보를 제공하였다. 알콜용액과는 달리 수계 전착용액은 정전류 0.346 mA/cm² 이상에서 전극반응으로 생성된 기포로 인하여 막결함이 발생하였다. 전착시 전극반응은 막의 형성을 방해하여 무게를 감소시키고 막결함을 일으키는 요인으로 작용하였다. 따라서 다공성 기판위에 균일하고 치밀한 고체산화물 연료전지용 전해질 박막은 전극반응이 적은 알콜을 사용한 전착용액에서 0.035 mA/cm²의 정전류를 10초간 인가하였을 때 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. U. B. Pal, and S. C. Singhal, "Electrochemical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Films," J. Electrochem. Soc., 137, 2973 (1990).
2. Y. Aihara, S. Ito, and S. Kawasaki, "Preparation of YSZ Films on Air Electrodes by the Thermal Spray-Sintering Process," 180-186 in Proc. of the 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, and S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington N. J., 1995.
3. H. Sasaki, M. Suzuki, T. Sogi, A. Kajimura, and E. Yagasaki, "Current Status of the Fundamental Studies on SOFC at OSAKA Gas," pp.187-194 in Proc. of the 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, and S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington N. J., 1995.
4. P. Sarka, and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull., 75[11], 48-51 (1996)
5. T. Ishihara, K. Sato, and Y. Takita, "Electrophoretic Deposition of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells," J. Am. Ceram. Soc., 79[4], 913-919 (1996).
6. E. Sluzky and K. Hesse, "Electrophoretic Preparation Phosphor Screens," J. Electrochem. Soc., 136, 2724-27(1989).
7. M. Mihailescu, M. Emandi, V. Vancea, and M. Murcu, "Electrophoretic Behavior of Ceramic Sanitary Ware Slips," Inter-ceram., 40, 165-70(1991).
8. C. T. Chu and B. Dunn, "Fabrication of TBa₂Cu₃O_{7-x} Superconducting Coatings by Electrophoretic Deposition," Appl. Phys. Lett., 55, 492-94(1989).
9. V. A. Lamb and H. I. Salmon, "Electrophoretic Deposits of Barium Titanate," Am. Ceram. Soc. Bull., 41, 781-82(1962).
10. J. Fally, C. Lasne, Lazennec, Y. Le Cars, and P. Margotin, "Study of Beta-Alumina Electrolyte for Sodium-Sulfur Battery," J. Electrochem. Soc., 120, 1296-98(1973).