

Fabrication of Anode-Supported SOFC Single Cells via Tape-Casting of Thin Tapes and Co-Firing

Hwan Moon, Sun Dong Kim, Sang Hoon Hyun,[†] and Ho Sung Kim*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749 Korea

*Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 500-460, Korea

(Received August 10, 2006; Accepted September 11, 2006)

박막 테이프캐스팅과 동시소성에 의한 연료극 지지형 SOFC 단전지 제조

문 환 · 김선동 · 현상훈[†] · 김호성*

연세대학교 세라믹공학과

*한국생산기술연구원

(2006년 8월 10일 접수; 2006년 9월 11일 승인)

ABSTRACT

An anode-supported SOFC single cell having 5 μm thin electrolyte was fabricated cost-effectively by tape casting, laminating, and co-firing of anode (NiO-YSZ), cathode (LSM-YSZ), and electrolyte (YSZ) components. The optimal slurry compositions of the green tapes for SOFC components were determined by an analysis of the mean diameter, the slurry viscosity, the tensile strength/strain of the green tapes, and their green microstructures. The single cells with a dense electrolyte and porous electrodes could be co-fired successfully at 1325~1350°C by controlling the contents of pore former and the ratio of coarse YSZ and fine YSZ in the anode and the cathode. The single cell co-fired at 1350°C showed 100.2 mWcm^{-2} of maximum power density at 800°C but it was impossible to apply it to operate at low temperature because of low performance and high ASR, which were attributed to formation of the secondary phases in the cathode and the interface between the electrolyte and the cathode.

Key words : Solid oxide fuel cell, Single cell, Tape casting, Co-firing, Anode-supported SOFC

1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cell)는 일반적으로 고온에서 작동되므로 에너지 변환 효율이 높고 수소 연료 이외에 고가의 외부 개질 장치 없이도 탄화수소계 가스를 직접 연료로 사용하여 전력을 생산할 수 있는 고효율 친환경적인 시스템이다. 또한 SOFC는 구조적 신뢰성을 가지는 모듈화가 가능하고, 낮은 소음과 진동으로 인하여 온 사이트(on-site) 발전이 가능한 장점이 있다.^{1,2)} 이러한 SOFC의 최근 관심은 시스템의 안정성 및 경제성을 높이기 위해 작동온도를 800°C 이상의 고온에서 800°C 이하의 중/저온으로 낮추는 것이며, 이를 위해 저온에서도 높은 성능을 발휘할 수 있는 단전지 설계와 저비용 단전지 제조 공정 개발에 연구의 초점이 맞춰 있다.³⁾ SOFC의 작동 온도를 낮추기 위한 단전지의 설계 중 일차적인 연구 방향은 전해질 막의 박막화이다. YSZ(Yttria

Stabilized Zirconia)는 이온전도도가 0.005 S/cm(600°C)로 전해질의 두께를 5 μm 수준으로 박막화하지 않으면 저온에서 유효한 전도성을 확보하기가 어렵다.⁴⁾ 따라서 형성 가능 두께의 한계를 극복하는 제조 공정을 개발하는 것이 중저온형 연료전지의 개발에 있어서 핵심기술이라 할 수 있다. 이러한 박막형 전해질을 제조하기 위해서 연료극 상에 dip coating, spin coating, EPD, spray 등의 습식공정과 sputter, E-beam, EVD 등의 박막 형성 공정으로 전해질 막을 코팅한 연료극 지지형 박막 전해질 개발에 대한 연구가 많이 진행되고 있으나, 결함이 없는 균일한 막 두께의 제어의 어려움과 다공성 전극 위에 박막 형성의 한계 등과 같은 기술적인 문제와 공정비 상승 등의 경제성 문제로 인해 효율적인 전해질 박막 제조 공정에 대한 표준화가 이루어지지 않고 있는 실정이다.⁵⁾

연료극 지지형 전해질 박막 제조와 공정비 절감의 두 가지 문제를 해결할 수 있는 방안으로 테이프캐스팅/적층/동시소성 기술을 들 수 있다. 테이프캐스팅/적층 공정은 MLCC(Multi-Layer Ceramic Capacitor), LTCC(Low Temperature Co-firing Ceramics) 등의 전자 부품의 대량/연속

[†]Corresponding author : Sang Hoon Hyun
E-mail : cprocess@yonsei.ac.kr
Tel : +82-2-2123-2850 Fax : +82-2-365-5882

생산에 주로 사용되고 있는 공정으로서 기술 축적이 잘 되어 있다는 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 이중접합 재료의 동시소성에 의해 공정비 절감 측면에서도 매우 큰 이점을 가지고 있기 때문에 테이프캐스팅 및 동시소성 공정은 단전지 생산에 매우 매력적인 공정으로 판단되고 있다.⁶⁾ 현재까지 테이프캐스팅 및 동시소성에 의한 SOFC 단전지 제조는 많은 연구결과가 보고되었으며, 실제로 현재 SOFC 단전지 생산에 필수적인 공정으로 자리잡고 있다.⁷⁻¹²⁾ 그러나 과거 보고된 테이프캐스팅 및 동시소성으로 제조된 단전지는 전해질 두께가 거의 대부분 20 μm 이상으로 최근 SOFC의 관심인 중/저온 작동에 적용되기 어려운 YSZ 전해질 두께를 적용하였는데, 이러한 이유는 고품질 박막 전해질(5 μm 이하)을 일반적인 테이프캐스팅을 통해 제조하기 어렵다는 점과 단전지 동시소성 공정 중 구성체의 소성 수축률 차이에 의해 심각한 결함이 발생하기 때문이었다.⁷⁻¹²⁾ 따라서 고품질 YSZ 박막전해질 테이프를 제조하고, 이를 이용하여 무결점 동시소성 단전지를 개발하는 것은 SOFC의 실용화에 도움을 주는 매우 중요한 과정으로 판단된다.

박막 테이프 제조를 위해서는 분산제, 바인더 등의 유기 첨가물 제어를 통한 고분산 슬러리 제조 및 박막 테이프용 테이프캐스터에 적합한 슬러리의 점도 제어가 필수적이다.¹³⁾ 분산제, 바인더 등의 조성과 슬러리의 점도 제어에 실패하게 되면 분말의 응집 및 고점도 문제로 인해 박막 테이프 제조 자체가 불가능하게 되기 때문이다.¹⁴⁾ 이와 더불어 제조된 구성물질의 테이프를 동시소성 할 경우 각각의 소성온도의 차이에 의해 원하는 기공률 및 치밀도를 확보할 수 없게 되며, 이중 접합된 물질들의 소성 수축률과 열팽창계수 등의 차이에 의해 휨, 층간 분리 및 균열 등의 결함을 발생하게 되므로, 원하는 기공률 및 치밀도를 확보할 수 있는 기술과 소성수축률을 매칭하여 결함을 방지할 수 있는 공정 기술이 필요하다.⁷⁻¹²⁾

따라서 본 연구에서는 박막 전해질로 구성된 연료극 지지형 SOFC 단전지를 저비용 공정이나 박막 테이프 제조가 가능한 립코팅 테이프캐스팅 및 동시소성 기술을 이용하여 제조하고 이를 평가하였다. 박막 전해질 테이프 제조를 위해 슬러리의 분산제 및 유기 첨가제의 최적화 및 점도 제어를 실시하였으며, 연료극 및 공기극의 기공률을 확보하기 위해 기공전구체 함량과 동시 소성온도를 최적화하였다. 또한 동시소성의 가장 중요한 요소인 각 구성물질의 구성성분비에 따른 소성 수축률의 평가를 통해 동시소성의 가능성을 판단하고, 이를 통해 무결점 동시소성 공정을 최적화하였다. 최종적으로 연료극, 전해질, 공기극이 이중 접합된 연료극 지지형 단전지 성형체를 동시소성하고 전지 성능 및 임피던스를 평가함으로써 테이프캐스팅 및 동시소성 공정의 단전지 제조 적합성 여부를 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 슬러리 제조 및 테이프캐스팅

본 연구에서 사용한 초기 원료는 다음과 같다. 연료극으로 NiO(Nickelous Oxide Green, J.T. Baker, USA), 조립 YSZ(FYT13.0-010H, Unitec Ceramics, UK), 미립 YSZ(TZ-8Y, TOSOH, Japan) 그리고 기공 전구체인 carbon black(Ravern 430, Columbian Chemical, USA)을 사용하였으며 전해질로는 미립 YSZ, 공기극은 LSM(La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃, SEIMI, Japan), 조립 YSZ 및 미립 YSZ를 사용하였다. 테이프캐스팅용 슬러리의 분산제 최적화를 위해 분산제(M1201, Ferro, USA)의 양에 따른 분말 입도 분석(LA-910, Horiba, Japan)을 실시하였고, 박막 테이프제조에 적합한 최종 슬러리 조성을 완성하기 위해 분말과 상용 바인더솔루션(B74001, Ferro, USA)의 무게 비에 따른 점도 평가(RVDVII, Brookfield, USA) 및 제조된 테이프의 인장강도 및 연신률(Type 18, Heidon, Japan)을 측정하였다. 최종 테이프캐스팅용 슬러리는 1차로 분말, 분산제, 에탄올 및 톨루엔을 24시간 불밀링한 후 2차로 바인더솔루션을 첨가하여 24시간 불밀링하여 제조되었다.

이후 단전지 제조 공정은 Fig. 1과 같다. 제조된 슬러리를 연료극은 40 μm, 전해질은 7 μm, 공기극은 20 μm의 두께로 박막테이프를 제조할 수 있는 립(Lip) 방식의 테이프캐스터(Lip coater, Hirano Tecseed, Japan, 이하 립코팅 테이프캐스터)를 이용하여 성형 테이프를 제조하였으며 각각 50장, 1장, 3장을 적층하고 70°C, 500 kgf, 30분의 조

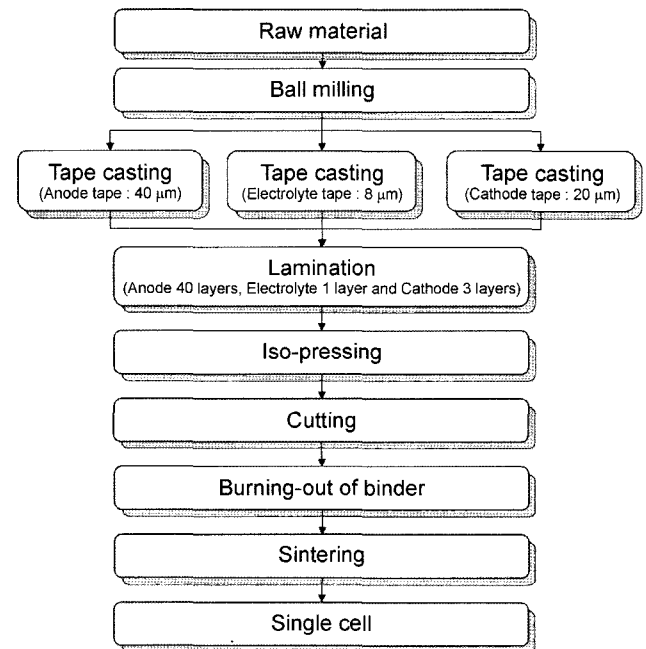


Fig. 1. Experimental flow chart for the production of the SOFC single cell via tape casting and co-firing.

건으로 열간 등압 프레스(Warm laminating system, Nikkiso, Japan)를 이용하여 최종 성형체를 제조하였다. 이 때, 테이프 제조 시 생성될 수 있는 내부 응력을 완화하기 위해, 연료극은 15×15 cm의 크기로 자른 후 정사각형의 네 변 방향 및 윗면과 아래면 두 방향 등 8가지의 테이프의 방향을 고려하여 적층되었다. 즉 8방향이 한 세트로 5번씩 돌아가는 방식(40장)으로 적층을 하였으며, 이로 인해 적층체의 방향성에 관련된 응력을 완화시킬 수 있었다.

2.2. 동시소성 및 소성 수축률 평가

적층된 시편은 유기 바인더 및 기공전구체의 완벽한 분해를 위해 공기 중에서 1100°C까지 다양한 온도 구간의 탈지 공정을 거쳤으며, 총 탈지 시간은 48시간이었다. 탈지 후 각 구성체의 소성 수축률 매칭을 위해서 1100~1400°C 사이에서 고온현미경(Heating microscope, Okdu, Korea)를 사용하여 직접 촬영한 이미지를 분석하여 산출하였다. 연료극의 NiO/YSZ 및 공기극의 LSM/YSZ 무게비는 각각 56/44와 50/50으로 고정시킨 후 YSZ 미립/조립 분말비를 조절하여 YSZ 전해질의 수축률과 비교 평가하였다. 이 때 사용한 시편은 3×3×1 mm의 시편을 각각의 테이프를 따로 적층하여 사용하였으며, X-Y축의 길이를 화상분석 프로그램(Image-Pro Plus 4.5, Media Cybernetics, USA)으로 측정하여 수축률을 산출하였다.

탈지 후 동시소성은 1200~1400°C 사이에서 5°C/분의 승온속도 및 3시간 유지시간 등의 조건으로 시행되었다. 탈지 및 소성 수축에서 발생할 수 있는 공정 결함을 줄이기 위해 소성 세터는 기공률 70% 이상의 다공성 기관을 사용하였는데 시편과의 반응 문제를 해결하기 위해 모재인 알루미늄이나 기관의 표면에 지르코니아가 코팅된 세터를 사용하였다.

2.3. 미세구조 평가

테이프캐스팅으로 제조된 연료극, 전해질, 공기극 테이프의 성형 미세구조와 소성 후 미세구조를 SEM(JSM6300FV, Jeol, Japan)으로 관찰하였다. 또한 적층 후 동시소성한 단전지 시편의 파단면 역시 SEM으로 관찰하였다. 소성 후 기공률은 아르키메데스 방법으로 상온에서 물을 사용하여 측정하였으며, 아르키메데스 방법과 더불어 단면 연마된 시편의 SEM 이미지를 화상분석 프로그램을 이용하여 기공률을 측정하였다.

최적화된 동시소성 온도에서 소성된 단전지의 상변화를 확인하기 위해 20~80° 2θ 범위에서 XRD(D/max-C, Rigaku, Japan) 분석을 실시하였다. 이 때 공기극의 상변화에 주목하기 위해 연료극과 전해질의 두께는 동일하지만 공기극을 일반 단전지보다 두껍게 적층한 (두께 0.5 mm) 시편을 제작하여 상변화를 관찰하였다.

2.4. 단전지 성능 평가

단전지 성능은 자체 제작된 성능 측정 장치를 사용하여 분위기 제어를 위해 파이렉스 유리를 사용하여 실행하였다.¹⁵⁾ 단전지 성능 측정시 집전체로서 연료극에 니켈 부직포(Ni-felt) 및 백금선(Pt wire)를, 공기극에 Pt mesh 및 백금선을 사용하였고, 연료극의 반응기체는 3%의 수분을 함유하는 수소를, 공기극의 반응기체는 공기를 사용하였으며, 유량은 수소/공기=1/2의 비율로 사용하였다. I-V 특성과 단전지 임피던스 특성은 Solatron 1260 frequency analyzer와 Solatron 1287 interface를 이용하여 측정을 하였으며, 임피던스 측정시 주파수는 0.1 Hz에서 100 kHz 범위에서, 인가전압은 10 mV의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막 테이프캐스팅용 슬러리 최적화

테이프캐스팅으로 제조되는 테이프의 성형 미세구조는 슬러리의 분산안정성과 밀접하게 연관이 되어 있다. 즉 슬러리의 분산이 불안정하면 응집체 및 침전 등에 의해 성형된 테이프에 치명적인 결함을 생성시키고, 최종 시편의 미세구조에 영향을 주어 우수한 최종 특성을 얻지 못하게 한다.¹³⁾ 특히 박막전해질 테이프의 결함은 연료와 공기의 침투로 인한 산소 분압 차의 저하를 야기하여 전지성능을 낮추는 결과를 보인다.

본 연구에서 사용한 박막 테이프용 테이프캐스팅 장비인 텡코팅 테이프캐스터는 중력의 반대방향으로 슬러리가 주입이 되며, 슬러리가 주입되는 두 립의 간격이 수 μm 정도이고, 이형필름에 코팅하는 방식으로 제조가 되기 때문에 저점도(200~500 cp) 슬러리를 사용하지 않으면 립으로 슬러리의 공급이 불가능해져서 코팅자체가 불가능해진다.¹⁴⁾ 그러나 저점도 슬러리인 경우 고점도 슬러리보다 분말의 침전이 쉽게 일어나기 때문에 고분산 상태의 슬러리가 필수적이며, 점도를 일반적으로 용매와 바인더의 함량 조절을 통해 제어하기 때문에 적정 슬러리 조성에서 상대적으로 유기 용매가 많거나 적을 수 있게 된다. 바인더와 가소제의 양이 상대적으로 높거나 낮게 되면 성형 테이프의 강도가 저하되고 연신률이 증가되며, 이로 인해 적층시 열과 압력에 의해 테이프가 변형되어 원하는 형상을 얻지 못하는 결과를 야기한다.¹³⁾ 따라서 무결점 박막테이프를 제조하기 위해서는 고분산 슬러리의 조성 최적화, 특히 분산제 양의 최적화, 적절한 점도의 제어 및 고강도 성형테이프 제조가 필수적이다.

슬러리의 최적화는 분산제 최적화, 분말, 바인더, 가소제, 용매 등의 함량 최적화, 점도 조절, 밀링 조건 제어 등의 과정이 포함되어 있다.¹³⁾ 그러나 본 연구에서는 분말을 제외한 다른 구성 물질(바인더, 가소제, 분산제, 용매 등)을 테이프캐스팅에 적합한 조성으로 제조된 상용

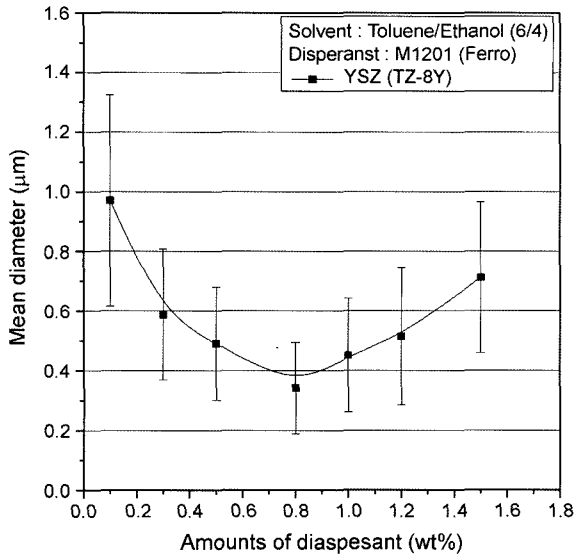


Fig. 2. Mean diameter changes of YSZ powder as a function of the amounts of the dispersant of M1201.

분산제 및 바인더 솔루션을 사용하여 이러한 최적화 단계를 간단하게 줄일 수 있었다. 즉 분산제 함량 및 분말과 바인더 솔루션의 비율만을 제어함으로써 미세구조가 우수한 테이프 제조공정 조건을 최적화할 수 있었다.

Fig. 2는 분산제 양에 따른 YSZ 분말의 평균 입경을 나타낸 그래프이다. 슬러리의 분산에 문제가 있을 경우 분말은 응집이 일어나게 되고, 이러한 응집체로 인해 분말의 평균입경이 증가하며, 입도 분포가 넓어지게 된다. 따라서 분산제가 0.8 wt%일 경우 미립 YSZ의 평균 입경은 0.35 μm 수준으로 가장 작고, 입도 분포가 가장 좁은 결과를 보이게 되므로, 최적 분산조건으로 판단할 수 있었으며, 이후 슬러리의 분산제 함량은 0.8 wt%로 고정하였다.

Fig. 3은 분말과 사용한 상용 바인더 솔루션(B74001)의

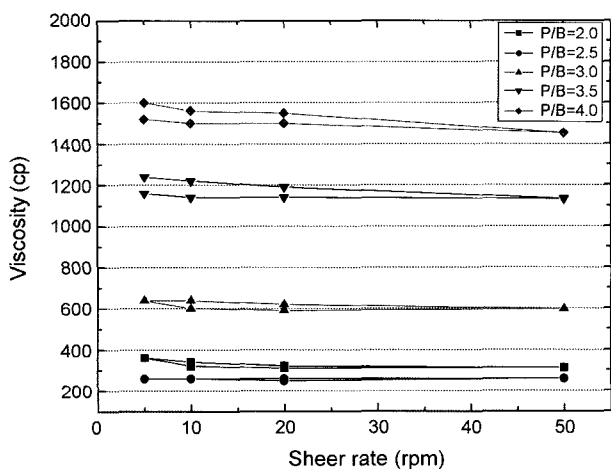


Fig. 3. Variation of the slurry viscosity as a function of the ratio of powder and binder solution (P/B).

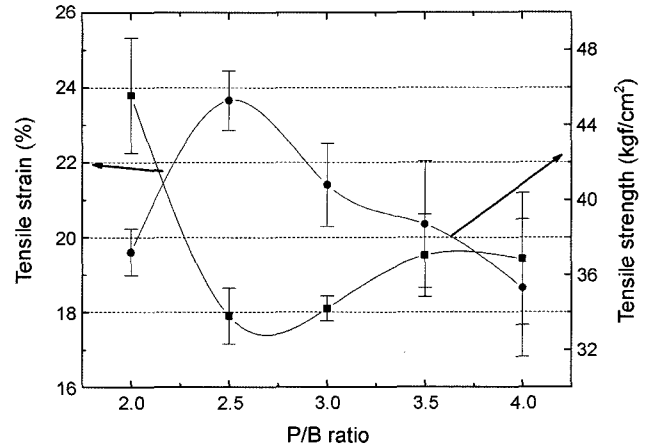


Fig. 4. Variation of tensile strain and strength as a function of the ratio of powder and binder solution (P/B).

무게비(Powder/Binder weight ratio: 이하 P/B)에 따른 슬러리의 점도 변화의 결과이다. P/B가 2~2.5일 때 점도는 200~400 cp로 앞에서 언급한 립코팅 테이프캐스터의 적정 점도 수준인 200~500 cp의 조건을 만족시킨다. P/B가 2.5 이상에서는 점도가 500 cp 이상으로 너무 높아 립코팅 테이프캐스터로 테이프 제조가 불가능하였다. 그러나 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 P/B가 2.0인 경우, 인장 강도가 다른 조건에 비해 낮고, 연신률이 높은 결과를 보이지만, 비슷한 점도 수준인 P/B가 2.5인 경우 인장강도가 45 kgf/cm²으로 최대치를 갖고, 연신률이 가장 낮은 18%의 결과를 보인다. 일반적으로 균일한 분말과 바인더 분포를 갖는 테이프에서 높은 인장 강도 및 낮은 연신률을 갖게 되고, 이러한 조건의 성형 테이프는 변형이 적어 우수한 미세구조의 적층체를 제조할 수 있다. 따라서 P/B가 2.5인 조건에서의 가장 높은 강도와 가장 낮은 연신률을 갖게 되므로 최적 바인더 솔루션 함량으로 판단될 수 있었으며, 이를 적용하여 립코팅 테이프캐스터용 슬러리의 최적 조성을 설정하였다.

Fig. 5는 최적 슬러리 조성으로 립코팅 테이프캐스터를 사용하여 제조된 전해질과 연료극 및 공기극의 성형 테이프의 미세구조 사진이다. 테이프캐스팅 시 슬러리의 분산이 실패한 경우 제조된 테이프의 윗면과 아랫면의 미세구조는 상이하게 되는데, 특히 카본블랙과 같은 밀도가 낮은 물질과 LSM, NiO, YSZ와 같은 밀도가 높은 물질이 혼합되어 성형되었을 경우는 분말 밀도차이에 의해 상분리가 일어나 테이프의 윗면과 아랫면의 미세구조 차이를 야기한다. 그러나 본 연구에서 제조된 연료극, 전해질, 공기극은 SEM으로 관찰하였을 경우 윗면과 아랫면의 미세구조가 유사한 것을 알 수 있으며, 이는 각 물질이 효과적으로 분산되어 있었던 것으로 판단할 수 있다. 특히 전해질의 경우는 7 μm 수준으로 박막임에도 불구하고 결합이 없는 매우 우수한 미세구조를 갖는 테이프를 제조

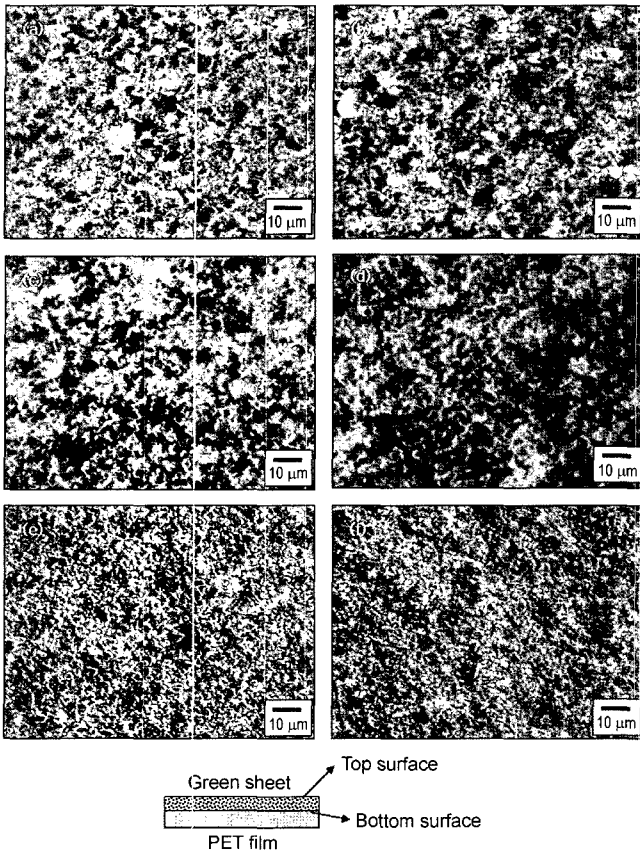


Fig. 5. SEM micrographs of green tapes: (a) top surface of the anode, (b) bottom surface of the anode, (c) surface of the electrolyte, (d) bottom surface of the electrolyte, (e) top surface of the cathode, and (f) bottom surface of the cathode.

할 수 있었다. 즉 슬러리의 분산제 최적화 및 바인더 솔루션 함량 최적화를 통해 립코팅 테이프캐스팅에 적합한 슬러리를 제조하였으며, 우수한 특성의 고분산 및 초박막 테이프를 제조할 수 있었던 것으로 판단된다.

3.2. 기공전구체 함량에 따른 다공성 전극 구성

동시소성 조건 설정 과정에서 가장 먼저 수행해야 할 요건이 연료극과 공기극의 안정된 기공의 확보이다. 일반적으로 단전지 구성 요소 중 연료극, 공기극 등은 원활한 연료공급을 위해 일정 수준 이상의 기공(20~40% 이상의 기공률)이 형성되어야 하고, 전해질은 가스의 이동을 차단하기 위해 매우 치밀한 구조(94% 이상의 상대밀도)로 소성되어야 한다.¹⁻⁵⁾ YSZ 전해질에서 치밀한 미세구조를 얻기 위해서는, 공정 조건에 따라 차이가 있지만, 1300°C 이상의 온도에서 소성을 해야 하는 것으로 알려져 있으며, 나노 분말을 사용하거나 성형 충진 밀도를 높이는 방법 등으로 소성 온도를 낮출 수가 있다. 이 온도 범위에서 연료극은 전해질보다 소성 온도가 더 낮기 때문에 원

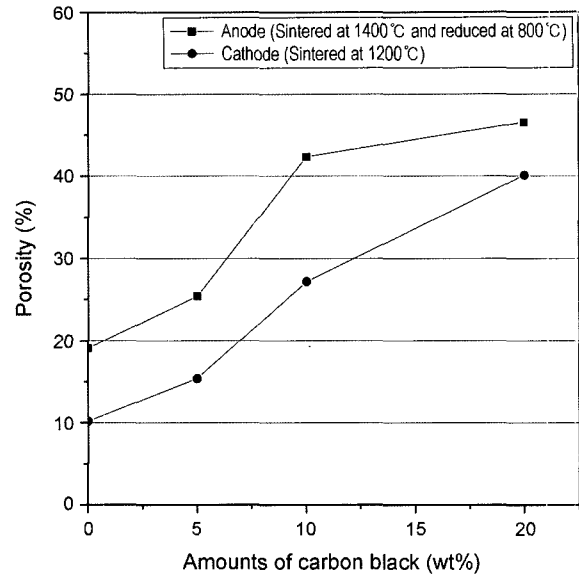


Fig. 6. Porosity changes of the anode and the cathode as a function of amount of the carbon black.

활한 기공 구조를 획득하기 위해서는 일반적으로 기공전구체를 첨가하여 기공을 형성한다. 이런 상황은 동시소성 시 공기극에서 더욱 심각한 문제가 되는데, 보통 LSM-YSZ 공기극의 소성 온도는 YSZ 양에 따라 다르지만 1200°C 주변이므로, 전해질이 치밀화 될 수 있는 온도(1300°C 이상)에서는 연료극과 더불어 공기극은 인위적으로 기공을 형성시키지 않으면 가스의 원활한 공급이 불가능해지고 전극 내부의 반응 사이트가 줄어들게 된다.

이러한 기공 형성을 위해 본 연구에서는 기공전구체로 카본블랙을 적용하여 원활한 가스의 공급 통로를 만들고자 하였다. Fig. 6은 연료극과 공기극의 기공전구체인 카본블랙 함량에 따른 기공률을 아르키메데스 방법으로 측정된 결과이다. 연료극 및 공기극은 각각 일반적인 소성 온도인 1400°C와 1200°C에서 소성한 시편이며, 연료극은 800°C, 수소 분위기에서 환원처리를 하였다. 연료극은 카본블랙의 함량이 10 wt% 이상이 되면 기공률이 40% 이상이 되어 연료 공급에 문제가 없을 것으로 생각되지만, 공기극은 같은 조건에서, 소성온도가 낮음에도 불구하고, 27%의 기공률이 얻어졌다. 동시소성 온도가 연료극 소성 온도인 1400°C 보다는 낮고, 공기극 소성 온도인 1200°C 보다는 높을 것이 확실하므로, 공기극의 기공률을 최대로 갖는 조건인 카본블랙 20 wt%와 연료극인 경우는 10 wt% 카본블랙 양을 최적 조건으로 결정하고 기공전구체 함량을 고정하였다.

테이프 제조된 단전지 구성물질의 동시소성 온도를 결정하기 위해 기공전구체 양이 고정된 연료극 및 공기극과 YSZ 분말로만 구성되어 있는 전해질의 소성 온도에 따른 기공률을 조사하였다. Fig. 7에 따르면 YSZ 전해

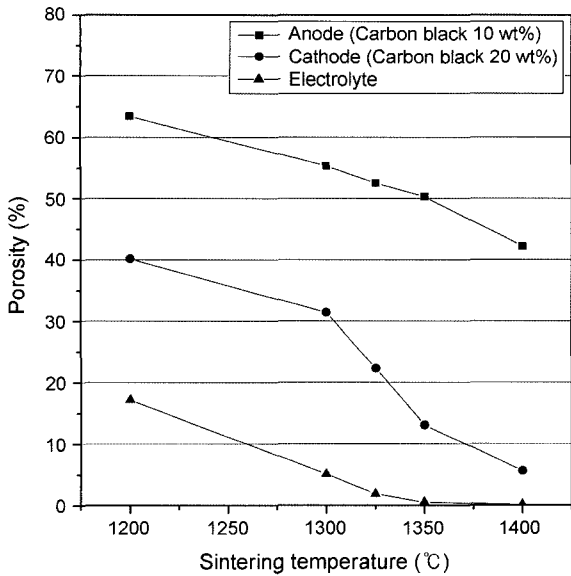


Fig. 7. Porosity changes of anode, cathode, and electrolyte components as a function of sintering temperature.

질은 1300°C 이상에서 기공률 6% 이하(상대밀도 94% 이상)의 치밀한 구조를 얻을 수 있었으며, 이 조건에서의 연료극 역시 40% 이상의 기공률을 얻을 수가 있었다. 그러나 공기극은 1300°C부터 급격한 기공 감소가 일어나서 1350°C에서는 20% 이하의 기공률을 갖는 결과를 보인다. 따라서 기공률의 결과로 판단하였을 경우, 치밀한 전해질과 다공성 전극을 얻기 위한 동시소성온도는 1300°C에서 1350°C 사이로 판단된다.

Fig. 8은 소성 온도에 따른 연료극, 전해질, 공기극의 표면 SEM 미세구조 사진이다. 1300°C에서 연료극과 공기극이 아주 우수한 다공성 전극으로 보여지는 것과 달리, 전해질은 미세한 기공이 존재하고 있었으며 결정립의 크기가 작게 관찰되었다. 그러나 1325~1350°C에서는 전해질이 매우 치밀화되고 결정립 성장도 잘 진행된 것으로 보이며, 연료극 및 공기극 역시 다공성 미세구조로 관찰되었다. 1400°C에서의 공기극은 아르키메데스 분석과 유사하게 기공률이 매우 낮아지고 입경도 1350°C에 비해 매우 성장하였다. 이러한 현상을 종합적으로 고려하면, 연료극은 본 연

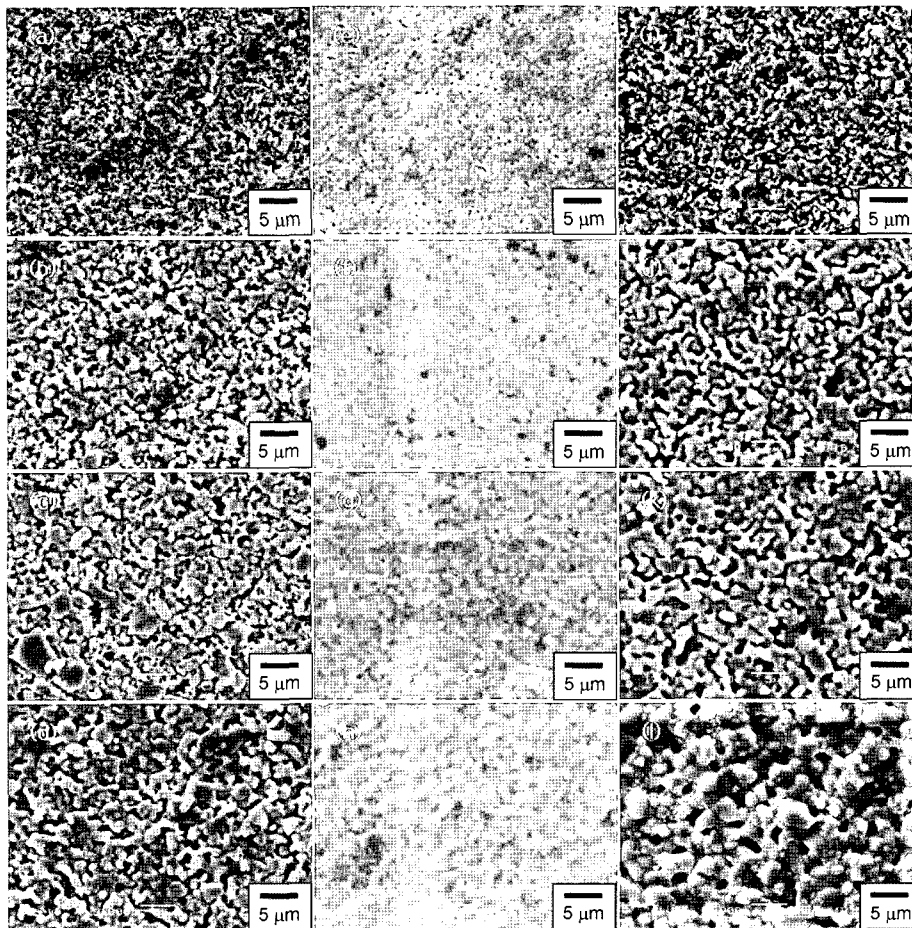


Fig. 8. Microstructures of the surfaces of the SOFC components depending on the sintering temperatures: anode surfaces sintered at (a) 1300°C, (b) 1325°C, (c) 1350°C, and (d) 1400°C, electrolyte surfaces sintered at (e) 1300°C, (f) 1325°C, (g) 1350°C, and (h) 1400°C, and cathode surfaces sintered at (i) 1300°C, (j) 1325°C, (k) 1350°C, and (l) 1400°C.

구에서 연구한 전 범위 온도에서 적용가능하며, 전해질은 1325°C 이상, 공기극은 1350°C 이하에서 소성이 가능하기 때문에 동시소성 가능 온도는 1325~1350°C로 판단된다.

3.3. 소성 수축률 제어 및 동시소성

서론에서 언급한 것처럼 이종접합 및 동시소성시 층간 분리, 휨 및 균열 등을 발생시키지 않으려면 각 구성체의 소성 수축률의 매칭이 필수적이다. 물론 각 물질의 수축 거동은 이종접합 물질의 불균질 소성에서 야기한 수축 거동과는 다르다. 소성이 일어나는 동안의 응력이 접합된 다른 물질에 의해 조절되며, 상대적으로 부피가 큰 물질이 작은 물질의 소결도를 좌우할 수 있기 때문이다. 그렇

기 때문에 Bao 등이 보고한 바와 같이 소성 수축률 차이가 존재할지라도 이종접합 후 동시소성 시, 상대적으로 두께가 두꺼운 구성체가 얇은 두께의 다른 구성체의 소결 거동을 제어하여, 휨이나 층간 분리 같은 현상이 일어나지 않을 수 있다.¹²⁾ 그러나 이러한 제어는 기본적으로 최소한의 각 온도에서의 순간 수축률이 유사한 경우에만 적용이 되며, 최종 수축률 및 순간 수축률이 매우 상이한 경우에는 적용하기 어렵다. 따라서 최종 수축률 및 순간 수축률의 제어가 필요하며 본 연구에서는 연료극 및 공기극의 구성체 중 YSZ 분말의 크기 및 비율 변화를 통해 전해질과 소성 수축률 매칭을 시도하였다.

Fig. 9는 본 연구에서 사용한 연료극 및 공기극의 소성 온도 및 조립 YSZ와 미립 YSZ의 비율에 따른 소성 수축률 변화를 고온 현미경을 이용하여 분석한 결과이다. 연료극과 공기극의 조성, 즉 NiO/YSZ의 무게비(56/44) 및 LSM/YSZ의 무게비(50/50)는 고정을 시키고 YSZ의 함량 중 조립과 미립 분말의 비율을 변화시켜 각 온도(1100~1400°C)의 순간 수축률을 YSZ 전해질과 비교하여 가장 유사한 소결 거동을 보이는 조건을 찾고자 노력하였다. 그 결과 연료극은 미립 YSZ(TZ-8Y)와 조립 YSZ(FTY)가 무게비로 1:1인 조건에서, 공기극은 3:1인 조건에서 전해질과 순간 수축률 및 최종 수축률 매칭이 가능하였다. 공기극인 경우 앞에서 언급한 바와 같이 LSM-YSZ의 일반적인 소성 온도가 1200°C 이하이기 때문에 전해질과 수축률을 맞추기 위해서는 조립 YSZ의 함량이 연료극에서 보다 높은 함량이 필요하였다. 이렇게 매칭된 연료극, 전해질 및 공기극은 최종적으로 선정된 조성으로 테이프캐스팅을 통해 테이프로 제작한 후 적층, 탈지 공정을 거쳐 1300~1400°C에서 동시소성을 실시하였다.

Fig. 10은 테이프캐스팅으로 제조된 연료극, 전해질, 공기극 테이플을 적층한 단전지를 동시소성 온도에 따라 소성한 후 파단면을 관찰한 SEM 사진이다. 연료극, 전해질 및 공기극 등의 소성 수축률의 우수한 매칭성으로 인해 층간 분리, 휨, 균열 등의 결함은 관찰되지 않았으며, 미세구조적으로 우수한 단전지를 제조할 수 있었다. 제조된 단전지의 전해질의 두께는 5 μm이며, 1300°C 이상에서 매우 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다. 또한 1350°C 이하에서는 연료극과 더불어 공기극 역시 적절한 기공률을 얻을 수 있었던 것으로 판단된다. 실제로 1350°C에서 동시소성된 연료극과 공기극의 기공률을 화상 분석한 결과 연료극은 48%, 공기극은 31%의 기공률을 갖게 됨을 확인할 수 있었다.

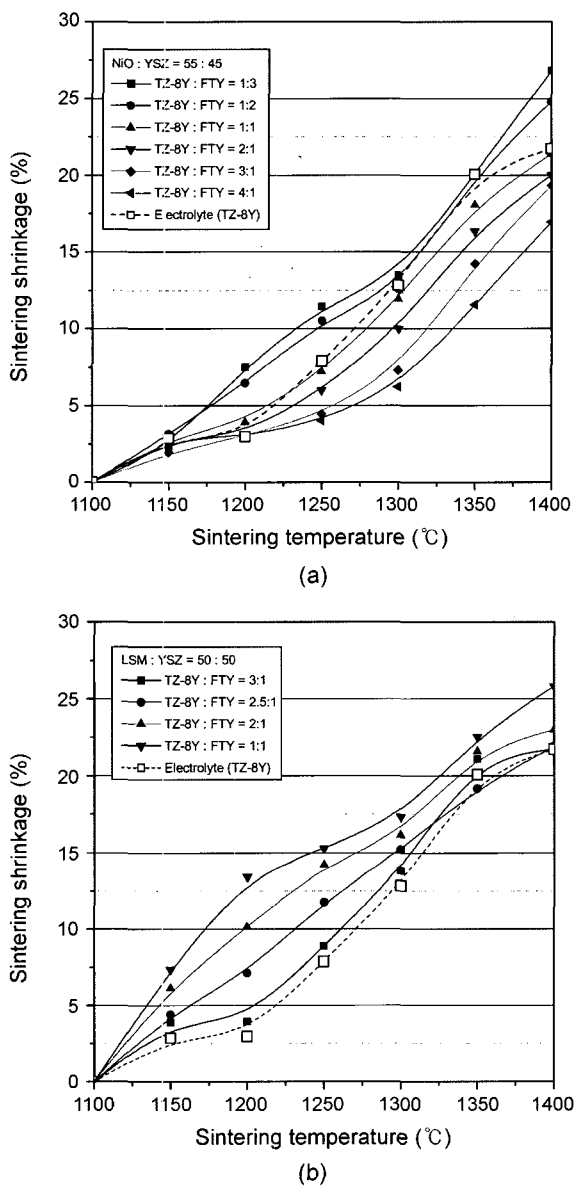


Fig. 9. Effects of the ratio of fine YSZ and coarse YSZ in (a) anode and (b) cathode on the sintering shrinkage.

3.4. 동시소성 단전지 성능

1300~1400°C에서 동시소성된 단전지의 성능 평가와 임피던스 분석 결과는 Figs. 11, 12와 같다. 800°C에서의 동시소성 온도에 따른 단전지의 전지 성능 및 ASR을 평가

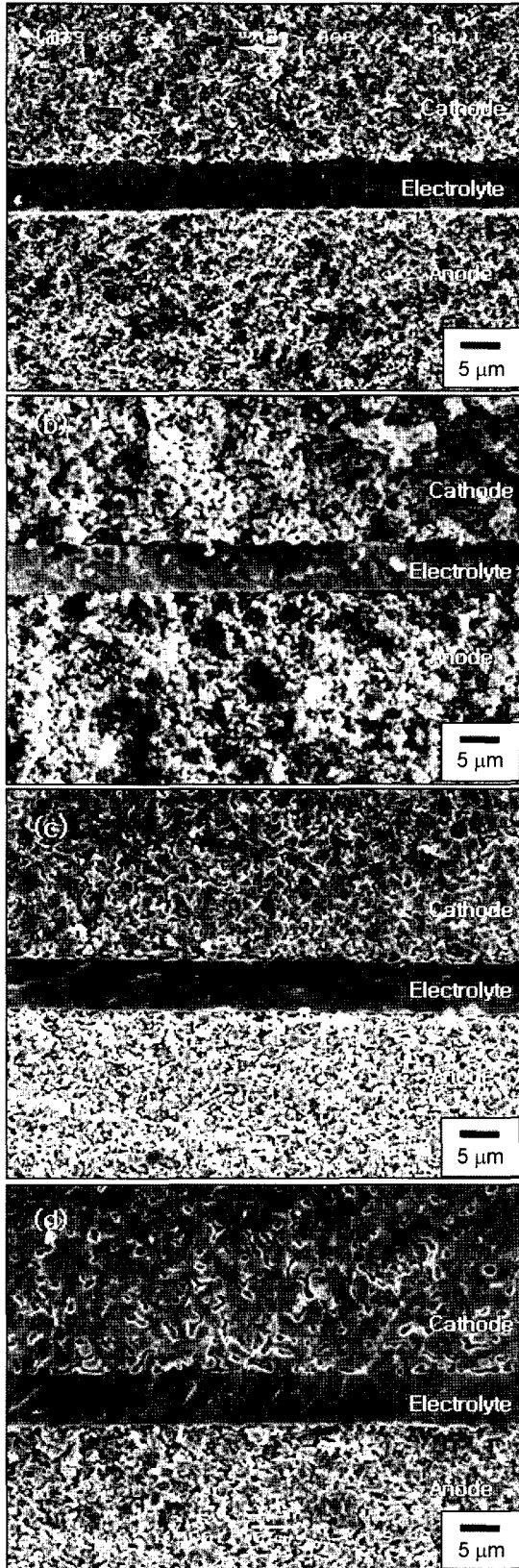


Fig. 10. Microstructures of the fracture surfaces of co-fired single cells depending on the sintering temperature: (a) 1300°C, (b) 1325°C, (c) 1350°C, and (d) 1400°C.

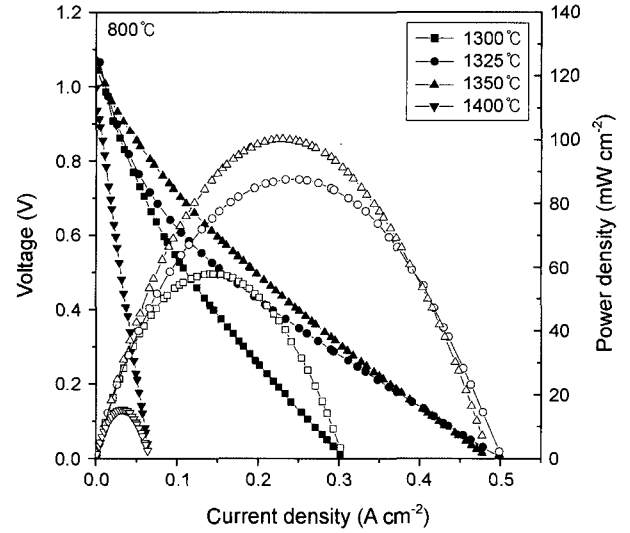


Fig. 11. Results of I-V characteristics and power densities as a function of the co-firing temperature.

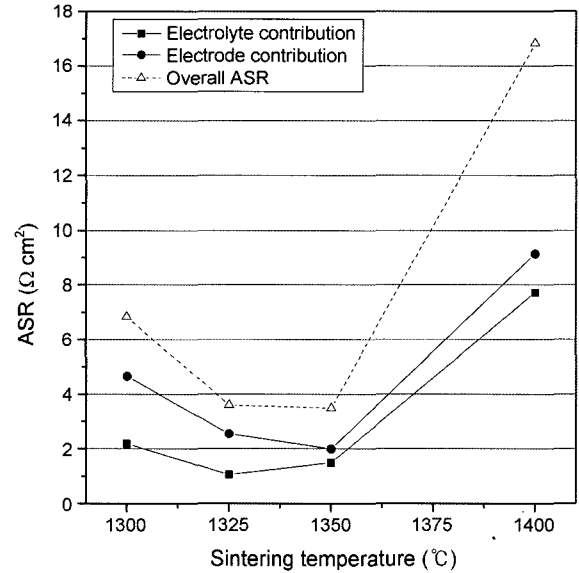


Fig. 12. Area Specific Resistance (ASR) of the co-fired SOFC single cell as a function of the sintering temperature.

한 결과, 1325~1350°C에서 88~100.2 mWcm⁻²로 다른 동시소성 온도 조건보다 가장 높은 성능 및 낮은 ohmic 저항(1.0~2.0 Ωcm²)을 보였으나, 박막전해질을 사용하였음에도 불구하고, 중저온 운전이 불가능한 낮은 성능을 보였다. 또한 전체 셀 저항 역시 1325~1350°C에서 가장 낮은 결과를 보였으나 전체적으로 저항이 높은 수준이었다.

이러한 현상은 Fig. 13의 공기극의 온도에 따른 XRD의 결과로 설명할 수 있는데, 온도에 따라 LSM의 La와 Sr이 YSZ의 ZrO₂와 반응하여 2차상이 생성되고 있음을 확인할 수 있다. SrZrO₃의 경우는 1200°C부터 생성되기 시

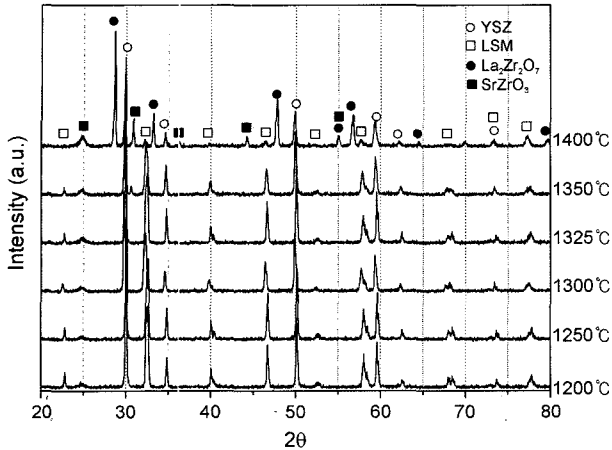


Fig. 13. XRD patterns of LSM-YSZ cathodes depending on the sintering temperature.

작되는데, 32° 근방의 SrZrO_3 주피크가 1350°C 에서 두드러지게 관찰되고 있다. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 경우는 1400°C 에서 급격히 생성되는 것으로 관찰되는데, 거의 대부분의 LSM의 피크가 대부분 사라진 것으로 보아 LSM이 2차상으로 완전한 상전이가 일어난 것으로 판단된다. 이러한 2차상의 대한 연구는 많이 보고되고 있으며, 이로 인해 공기극의 전극 특성의 저하를 야기하고 전해질과 공기극 계면에서 절연층이 생성되어 전자와 이온의 이동을 방해한다고 알려져 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 따라서 이러한 2차상이 대부분인 1400°C 에서는 전극 저항 및 전해질 저항 성분이 급격히 증가하게 되어 최대 전지 성능도 15.3 mWcm^{-2} 로 매우 낮은 결과를 보인 것으로 판단된다. 그러나 SrZrO_3 가 생성된 전범위의 동시소성 온도에서 전극저항이 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 가 생성된 1400°C 와 전해질 치밀도가 낮은 1300°C 를 제외하고는 비슷한 수준인 것으로 보아 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 가 공기극의 전극 특성 저하에 가장 심각한 악영향을 주는 것으로 판단된다. 하지만 SrZrO_3 의 형성 역시 전해질의 ohmic 저항을 높이고 공기극의 전극 반응을 방해하게 되어, $1325\sim 1350^\circ\text{C}$ 에서 역시 박막전해질을 사용하였음에도 불구하고, 낮은 전지성능을 보이는 것으로 판단된다. 따라서 우수한 공정 개발을 통해 박막전해질 제조 및 연료극, 전해질, 공기극 동시소성을 성공했음에도 불구하고, 근본적으로 LSM과 YSZ 공기극의 이차상 생성을 억제하는 방법, 특히 YSZ 전해질과 반응하지 않으며 1300°C 이상의 고온에서 소성되는 공기극 물질을 개발하지 않는다면 SOFC의 저비용 단전지 생산이 불가능 할 것으로 보이며 이러한 연구가 시급히 이루어져야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

테이프 캐스팅 및 동시소성 공정을 이용한 박막 전해

질을 갖는 SOFC 연료극 지지형 단전지 제조 및 평가 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 분산제는 0.8 wt%, P/B의 비율은 2.5에서 박막테이프 용 립코팅 테이프캐스터에서 요구하는 고분산 및 저점도 슬러리를 제조할 수 있었으며 미세구조 및 기계적 특성이 우수한 연료극, 공기극 및 박막 전해질 테이프($7 \mu\text{m}$)를 제조할 수 있었다.

2. 기공전구체인 카본 블랙을 각각 10 wt%와 20 wt%를 첨가한 연료극과 공기극을 소결하였을 때, 연료극은 전 온도범위에서, 공기극은 1350°C 이하에서 SOFC 전극에 요구되는 20% 이상의 기공률을 얻을 수 있었으나, 전해질은 1325°C 이상에서 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었기 때문에, 동시소성 가능 온도는 $1325\sim 1350^\circ\text{C}$ 로 판단되었다.

3. 연료극 및 공기극은 조립 및 미립 YSZ 분말의 함량 비율을 조절하여 전해질과 소성수축률 매칭을 시도하였으며 연료극은 미립/조립 YSZ의 비가 1/1, 공기극은 1/3인 경우 전해질과 유사한 순간 수축률 및 최종 수축률을 보였다.

4. 테이프캐스팅으로 제조한 연료극(NiO-YSZ), 전해질(YSZ) 및 공기극(LSM-YSZ) 테이프를 적층하여 $1325\sim 1350^\circ\text{C}$ 에서 동시소성 하였을 때 전극과 전해질 계면에서 결합이 발생하지 않았을 뿐만 아니라, $5 \mu\text{m}$ 정도의 두께를 갖는 치밀한 전해질 막과 다공성 전극으로 이루어진 연료극 지지형 단전지를 제조할 수 있었다.

5. 동시소성 온도가 1200°C 이상에서 공기극 내부 및 공기극/전해질 계면에 이차상인 SrZrO_3 가, 그리고 1350°C 이상에서는 다른 이차상인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 가 생성되며 이러한 이차상의 생성으로 인해 박막전해질을 사용했음에도 불구하고 낮은 단전지 성능을 보였다.

Acknowledgment

이 논문은 2005년 광주지역 첨단부품·소재산업 육성사업 재원으로 한국생산기술연구원의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. S. C. Singhal, "Solid Oxide Fuel Cells: Designs, Materials, and Applications," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [12] 777-86 (2005).
2. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Eng. A*, **362** 228-39 (2003).
3. M. C. Williams, J. P. Strakey, and W. A. Surdoval, "U. S. DOE Solid Oxide Fuel Cells: Technical Advances," *Electrochemical Society Proceedings*, **2005-07** 20-31 (2005).

4. R. S. Gordon, "Ion Conducting Ceramic Electrolyte: A Century of Progress," *Electrochemical Society Proceeding*, **2003-07** 141-52 (2003).
5. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinogel, D. Peredvis, and L. J. Gauckler, "Fabrication of Thin Electrolytes for Second-Generation Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **131** 79-96 (2000).
6. H. Moon, M. K. Kim, H. P. Jeon, J. P. Ahn, J. R. Yoon, and T. S. Chung, "Effects of Additives on Dielectric Properties and Microstructure of MLCC X7R Composition(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [7] 644-51 (2003).
7. J. W. Moon, H. L. Lee, G. D. Kim, J. D. Kim, and H. W. Lee, "Co-Firing of Solid Oxide Fuel Cell Using Pore Former (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [3] 273-79 (1998).
8. R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin, "Influence of Porous Composite Microstructure on the Processing and Properties of Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *Solid State Ionics*, **166** 251-59 (2004).
9. Y. J. Leng, S. H. Chan, K. A. Khor, and S. P. Jiang, "Performance Evaluation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with Thin Film YSZ Electrolyte," *Int. J. Hydrogen Energy*, **29** 1025-33 (2004).
10. H. Ohrui, T. Matsushima, and T. Hirai, "Performance of a Solid Oxide Fuel Cell Fabricated by Co-Firing," *J. Power Sources*, **71** 185-89 (1998).
11. Z. Cai, T. N. Lan, S. Wang, and M. Dokiya, "Supported Zr(Sc)O₂ SOFCs for Reduced Temperature Prepared by Slurry Coating and Co-Firing," *Solid State Ionics*, **152-153** 583-90 (2002).
12. W. Bao, Q. Chang, and G. Meng, "Effect of NiO/YSZ Compositions on the Co-Sintering Process of Anode-Supported Fuel Cell," *J. Membrane Science*, **256** 103-09 (2005).
13. R. E. Mistler and E. R. Twiname, *Tape Casting Theory and Practice*, pp. 63-82, The American Ceramic Society, Westerville, 2000.
14. R. E. Mistler and E. R. Twiname, *Tape Casting Theory and Practice*, pp. 97-102, The American Ceramic Society, Westerville, 2000.
15. S. D. Kim, H. Moon, S. H. Hyun, J. Moon, J. Kim, and H. W. Lee, "Performance and Durability of Ni-Coated YSZ Anodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **177** 931-38 (2006).
16. H. Kamata, A. Hosaka, J. Mizusaki, and H. Tagawa, "High Temperature Electrocatalytic Properties of the SOFC Air Electrode La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃/YSZ," *Solid State Ionics*, **106** 237-45 (1998).
17. A. Labrincha, J. R. Frade, and F. M. B. Marques, "La₂Zr₂O₇ Formed at Ceramic Electrode/YSZ Contact," *J. Mat. Sci.*, **28** 3809-15 (1993).
18. T. Tsai and S. A. Barnett, "Effect of LSM-YSZ Cathode on Thin-Electrolyte Solid Oxide Fuel Cell Performance," *Solid State Ionics*, **93** 207-17 (1997).