

## Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells with Electron Beam Physical Vapor Deposition : I. Preparation of Thin Electrolyte Film of YSZ

Hyoungchul Kim, Myeong-Seo Koo, Jong-Ku Park,<sup>†</sup> Hwa Young Jung,  
Joosun Kim, Hae-Weon Lee, and Jong-Ho Lee

Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea  
(Received October 27, 2005; Accepted December 28, 2005)

### 전자빔 물리증착을 이용한 고체 산화물 연료전지의 제조 : I. YSZ 박막 전해질의 제조

김형철 · 구명서 · 박종구<sup>†</sup> · 정화영 · 김주선 · 이해원 · 이종호

한국과학기술연구원 나노재료연구센터  
(2005년 10월 27일 접수; 2005년 12월 28일 승인)

#### ABSTRACT

Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) was applied to fabricate a thin film YSZ electrolyte with large area on the porous NiO-YSZ anode substrate. Microstructural and thermal stability of the as-deposited electrolyte film was investigated via SEM and XRD analysis. In order to obtain an optimized YSZ film with high stability, both temperature and surface roughness of substrate were varied. A structurally homogeneous YSZ film with large area of  $12 \times 12 \text{ cm}^2$  and high thermal stability up to  $900^\circ\text{C}$  was fabricated at the substrate temperature of  $T_s/T_m$  higher than 0.4. The smoother surface was proved to give the better film quality. Precise control of heating and cooling rate of the anode substrate was necessary to obtain a very dense YSZ electrolyte with high thermal stability, which affords to survive after post heat treatment for fabrication a cathode layer on it as well as after long time operation of solid oxide fuel cell at high temperature.

**Key words :** Solid oxide fuel cell, Electron beam physical vapor deposition, Solid electrolyte film, Columnar structure

#### 1. 서 론

21세기 새로운 청정 에너지 시스템의 하나로 각광 받고 있는 고체 산화물 연료전지(SOFC : Solid Oxide Fuel Cells)는 음극, 양극, 전해질 등으로 이뤄진 간단한 구조이지만 각 구성 요소들마다 엄밀한 특성이 요구되는 복잡한 시스템이다. 양극과 음극은 사용하는 연료가스나 산화가스의 출입이 자유로워야 하고, 전지작동과 관련된 전기화학적 산화-환원반응이 용이한 다공성의 소성 조직을 가져야 하며, 동시에 뛰어난 전자 및 이온전도 특성을 필요로 한다. 이에 반해 산소이온전도체인 고체전해질은 산화 및 연료가스에 대한 차폐성이 높은 치밀한 조직을 가져야 하며, 높은 이온 전도성을 가져야 한다. 물론 이들 SOFC를 구성하는 모든 요소들에 높은 물리화학적 안정성이 요구되는 것은 공통된 사항이다.<sup>1-4)</sup>

전 세계적으로 개발되고 있는 SOFC 전해질 시스템은

매우 다양하다. 고온용 SOFC의 전해질로 가장 널리 사용되는 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ : Yttria Stabilized Zirconia)를 비롯하여 중저온용 SOFC에 적합한  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.85}$ (LSGM), 사마륨 도핑 세리아(SDC : Samarium Doped Ceria), 가돌리늄 도핑 세리아(GDC : Gadolinium Doped Ceria) 등의 전해질을 광범위하게 연구하고 있다. 최근 보다 낮은 온도에서 작동 가능한 SOFC에 대한 관심이 높아지면서 전지의 내부저항을 줄이기 위하여 보다 얇은 전해질을 제조하는 것이 중요하게 되었다. 이에 따라 저온용 전해질소재 자체의 개발 못지않게 두께가 얇은 전해질 박막을 제조하는 공정에 대한 연구가 활발해졌다.<sup>1-2,4,5)</sup> 현재까지 보다 얇은 전해질막의 제조를 위해 개발되어온 방법으로는 화학적 증착법(CVD : Chemical Vapor Deposition), 플라즈마 스프레이법(plasma spraying), 물리적 증착법(PVD : Physical Vapor Deposition), 졸-겔(sol-gel), 스크린 프린팅(screen printing), 테이프 캐스팅(tape casting), 전기영동법(electrophoretic deposition) 등이 있다.<sup>6-10)</sup>

박막 증착 원리에 따르면 박막은 여러 실험 요인들에 따라 그 생성 기구가 다르고, 박막 특성도 전혀 다르게

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong-Ku Park

E-mail : jkpark@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5492 Fax : +82-2-958-5529

나타나게 된다.<sup>5,8,11)</sup> 900°C 같은 고온에서 동작하는 SOFC의 경우에는 모든 구성 재료의 열적 안정성이 특히 중요하다.<sup>1,4)</sup> 본 논문에서는 전자빔 물리 기상 증착법(EB-PVD: Electron Beam Physical Vapor Deposition)을 이용하여 대면적 YSZ 전해질 박막을 제조하는 기법을 개발하고, 그 박막이 가지는 특성을 분석해 보았다. 특히 상용화가 가능한 12 × 12 cm<sup>2</sup>에 이르는 대면적의 NiO-YSZ 소결 기관 위에 치밀하고 균일한 미세 구조를 가지며 900°C의 고온 작동 환경에서도 안정한 박막구조를 구현할 수 있는 공정을 개발함으로써 향후 실제 제작에 적용 가능한 공정을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

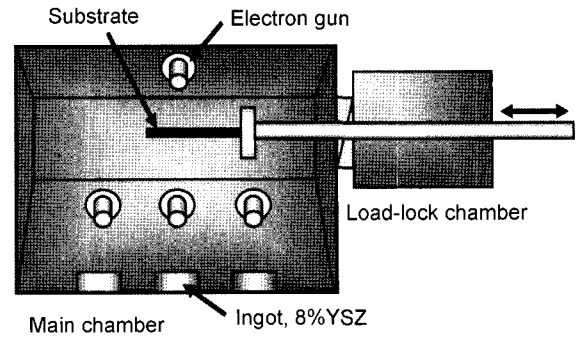
### 2.1. NiO-YSZ 음극 기관의 제조

EB-PVD 방법을 이용한 박막 전해질을 제조하기 위해 지지체로 쓰이는 음극 기관을 먼저 제조하였다. 음극 지지형 단전지 제조를 위한 음극 지지체의 제조는 이전의 연구에서 이미 보고한 바 있다.<sup>12,13)</sup> 음극 재료로는 미세 YSZ 분말(Tosoh, Japan), 조대 YSZ 분말(Unitec, USA), NiO 분말(J. T. Baker, USA)을 원료로 사용하였으며 NiO와 YSZ의 중량비가 56:44가 되도록 혼합한 후 충분한 시간 동안 습식 볼 밀링(Ball Milling)하였다. 혼합 분말은 액상응결법(LCP: Liquid Condensation Process)으로 과립화하여 금속몰드에 채우고 열간가압하여 기관형상으로 성형하였는데 이때 열간가압 성형은 환원 후 음극의 기공율이 40~45% 수준이 될 수 있도록 압력과 유지시간을 조절하였다. 12 × 12 cm<sup>2</sup> 크기로 제작된 음극성형체는 1400°C에서 3시간 동안 대기 분위기에서 소결하여 전해질 증착을 위한 음극기관으로 제작하였다.

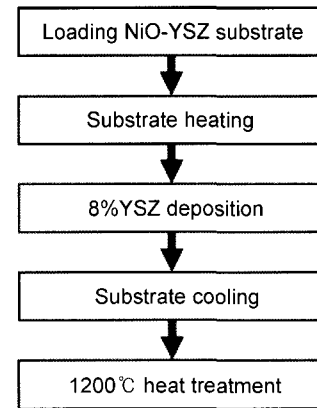
EB-PVD 코팅시 코팅막의 구조에 미치는 표면 조도의 영향을 살펴보기 위하여 기능성층(FL: Functional Layer)을 가진 셀도 제작하였다. 이때 기능성층 코팅을 위한 페이스트는 Tosho사의 TZ-8Y 분말과 J. T. Baker사의 NiO 분말에 페이스트용 첨가제를 혼합한 후 유성 밀링(planetary milling)과 쓰리롤 밀링(3-roll milling)을 통한 혼합, 분쇄과정을 통해 제작하였다. 제조된 기능성층용 페이스트는 스크린 인쇄기를 이용하여 LCP로 제조한 음극성형 기관 위에 3회 인쇄하고, 평탄화와 건조과정을 거쳤다. 건조된 기관은 1°C/min의 승온속도로 250°C에서 2시간 동안 열처리하여 유기물을 휘발시켰고 1400°C에서 3시간 동안 동시 소결하였다.

### 2.2. YSZ 전해질 박막의 형성

본 연구에서 사용한 EB-PVD 장치는 우크라이나 Gekont사가 제작한 최대출력 250 kW급 장비이다. EB-PVD 장치는 진공부, 제어부, 전원부로 구성되어 있고, 주 챔버에



(a) schematics of EB-PVD apparatus



(b) flow chart for sample preparation

Fig. 1. Schematics of deposition process with EB-PVD.

20 kV의 전압이 공급되는 5개의 전자총(electron gun)을 갖고 있다. Fig. 1(a)는 본 실험에 사용된 EB-PVD 장비의 코팅 시스템을 간략히 표현한 것이다. 코팅은 주로 1~5 × 10<sup>-2</sup> Pa정도의 고진공(high vacuum)에서 이루어지고, 이때 전자빔의 전류, 주사 조건, 피코팅체의 회전 등을 제어할 수 있다. 본 실험에서는 총 5기의 전자총 중에서 기관의 가열과 코팅 물질의 증발을 위해 2개의 전자총만을 사용하였다. YSZ 코팅을 위한 타겟(target)은 상용 YSZ 분말(TZ8Y, Tosoh)을 이용하여 30 MPa의 정수압 성형을 통해 펠릿(pellet)으로 만든 후, 1400°C에서 5시간 소결하여 제작하였다.

앞에서 설명한 NiO-YSZ 기관의 가열과 코팅 물질인 YSZ의 증착은 다음과 같은 방법으로 행하였다. 먼저 기관 고정용 치구를 전자빔으로 가열함으로써 피코팅체인 NiO-YSZ 기관이 전체 면적에 걸쳐 균일한 온도를 갖도록 하였다. 음극 기관의 온도가 원하는 증착온도에 도달하면 YSZ 타겟을 전자총으로 가열, 증발시켜 음극 기관 위에 전해질 박막층이 증착되도록 하였다. 증착은 진공도 약 7 × 10<sup>-2</sup> Pa 내외에서 약 1.6 mm/min의 증착 속도로 고정하여 모든 실험을 실시하였다. 이때 기관 온도에 따라 증착되는 전해질 박막의 미세구조가 달라진다. 본 연구에서는 음극 기관의 온도를 520°C에서 950°C 범위에서

**Table 1.** Experimental Conditions of EB-PVD Process

Sample	Temperature		Cooling	Surface	Thickness ( $\mu\text{m}$ )
	$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_s/T_m$			
A	520	0.22	-	with F/L	5.51
B	750	0.32	-	-	13.2
C	850	0.36	-	-	3.97
D	850	0.36	with E/B	-	8.10
E	920	0.39	with E/B	with F/L	8.27
F	950	0.40	-	-	11.5

조절하면서 미세구조의 변화를 관찰하였다. 본 연구에서 적용한 실험 조건들을 Table 1에 정리하였다.

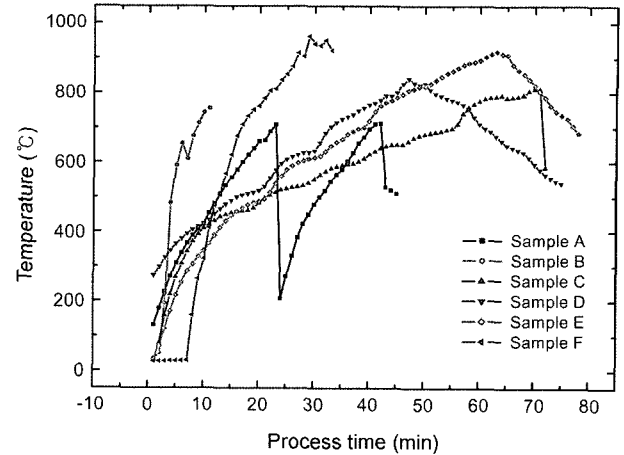
### 2.3. YSZ 전해질 박막의 특성 분석

EB-PVD법으로 증착한 YSZ 전해질 박막이 고온에 노출되었을 때의 구조적, 화학적 안정성을 확인하기 위해 Fig. 1(b)의 공정도에 따라 6가지의 서로 다른 조건으로 시편을 제작한 후 이들 전해질 막들을  $1200^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리하고 그 미세구조와 결정상을 분석하였다. Table 1에는 각 샘플에 대한 증착온도,  $T_s/T_m$  값, 기능성 층 존재 여부, 기판 냉각속도 제어 여부, YSZ 박막 두께 등을 함께 제시해 놓았다. 음극 지지체 및 코팅층의 표면 및 단면 미세구조는 주사전자 현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였으며 증착된 박막의 상(phase) 분석과 고온에서의 상변화는 Rigaku사의 X선 회절분석기(XRD: X-Ray Diffractometer)를 사용하였다. XRD분석은 단색(monochromatic) Cu-K $\alpha$ 선을 이용하여 30 kV, 20 mA,  $2^{\circ}/\text{min}$ 의 주사속도(scan speed)로  $20\sim 90^{\circ}$ 인 범위  $2\theta$ 에서 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기판 온도의 제어

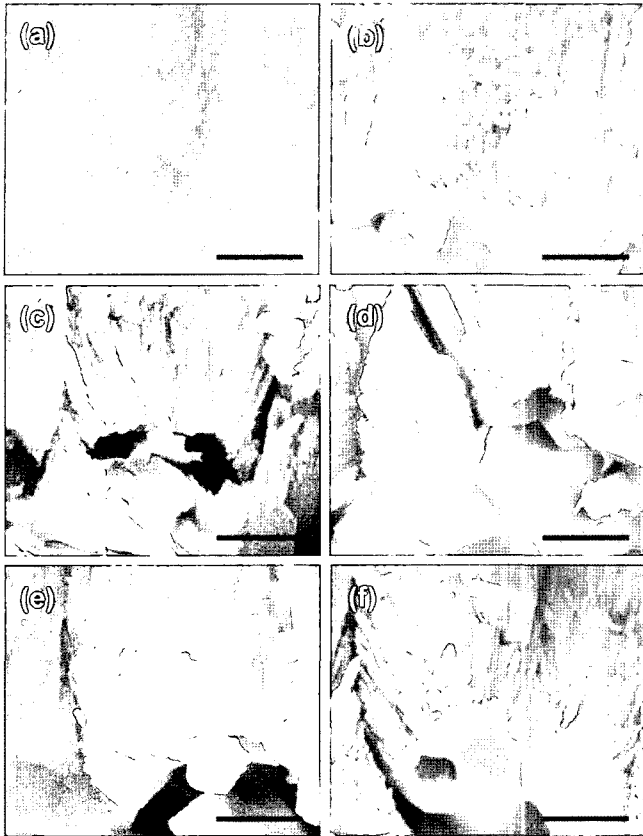
피코팅제, 즉 증착 기판의 온도 제어는 원하는 SOFC의 전해질 특성을 보유한 박막 증착에서 가장 중요한 변수 중의 하나이다. 박막의 미세구조에 영향을 미치는 다른 변수, 예를 들면 챔버 내 산소 분압, 증착 속도, 기판 재료, 들은 모두 고정하여 실험을 수행하였다. 특히  $800\sim 900^{\circ}\text{C}$  정도의 고온에서 사용되는 SOFC의 경우 고체 전해질은 작동온도에서 높은 이온전도 특성은 물론 뛰어난 구조적 안정성을 가져야 한다. 이러한 구조적 안정성은 전해질 막이 고온의 긴 작동 조건에서도 안정된 미세구조를 유지함을 말하며, EB-PVD법을 이용한 전해질 증착에서는 형성되는 주상 입자간 나노 기공의 최소화, 치밀한 주상 구조의 형성, 모재와의 강한 결합력 확보, 등을 통해 결정될 수 있다.



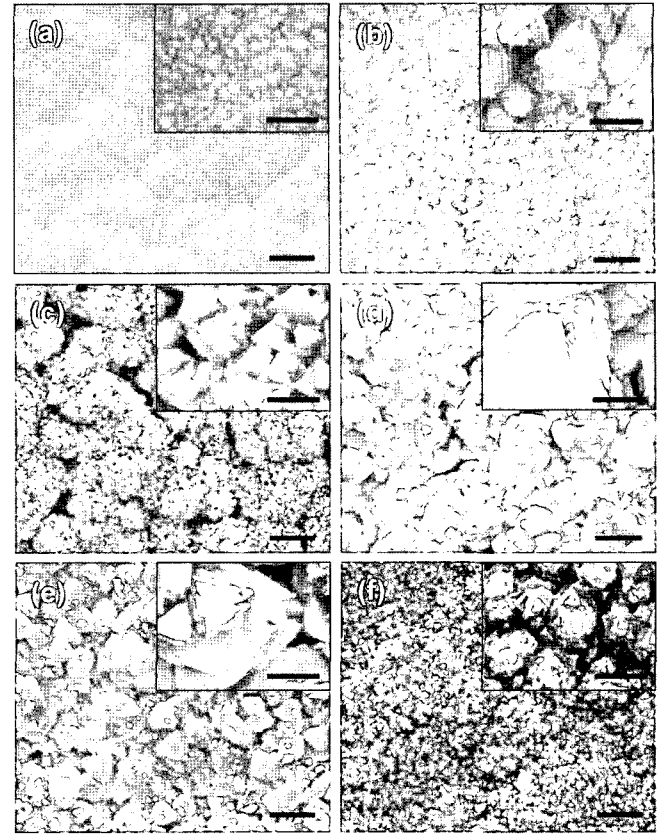
**Fig. 2.** Temperature change of NiO-YSZ substrate during each deposition process.

Fig. 2는 피코팅체인 음극 기판을 고정된 치구에 열전대를 부착하여 증착시의 온도 변화를 컴퓨터를 통해 관찰한 결과이며 Figs. 3과 4는 Table 1에 나와있는 증착 조건에 따라 박막을 형성시킨 후 그 단면과 표면의 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과이다. 일반적으로 증착된 전해질 박막의 미세구조 및 형태는 기판의 증착 온도( $T_s$ )와 재료의 용해온도( $T_m$ )의 비(ratio)에 따라 여러 단계로 나눌 수 있다. 일반적으로  $T_s/T_m < 0.2$ 인 경우를 Z1,  $0.2 < T_s/T_m < 0.4$ 를 Z2 등으로 구분하는데, Z1 모드에서 코팅층에 도달한 원자들의 표면 확산(surface diffusion) 속도가 아주 낮다. 이로 인해 보통 밀도가 낮고 결정 사이에 수십 나노미터의 공극(void)이 있는 큰 돔(dome) 형태의 주상구조(columnar structure) 막이 생성된다. 반면 Z2 모드처럼 증착기판의 온도가 높아지면 표면에서의 원자확산 속도가 점차 증가하여 수직방향으로 주상의 결정립(grain)이 성장하게 되며 증착이 진행될수록 그 주상조직 막이 점차 더 두꺼워지며 치밀해진다. 한편 이 두 가지 모드 사이의 과도 모드(ZT)에서는 높은 잔류밀도와 잔류용력이 존재하는 공극과 돔이 없는 긴 바늘형태의 주상구조가 생성되기도 한다.<sup>5,8,11)</sup>

Table 1에 정리한 각 증착 조건들을 보면 본 연구에서 제작한 모든 샘플들은 기판 온도와 증착재 용점의 비( $T_s/T_m$ )가 0.2에서 0.5의 값을 가진다. 따라서 앞서 언급한 분류기준으로부터 Figs. 3, 4에 나타난 전해질 박막의 미세구조 및 형태를 판단해 보면 다음과 같이 세 가지로 분류할 수 있다. 먼저 샘플 A( $T_s/T_m=0.22$ )는 큰 돔 구조의 주상을 가지고 있고 공극이 많은 주상구조를 이루고 있으므로 Z1모드의 성장이 이뤄진 것으로 보인다. 반면 샘플 B( $T_s/T_m=0.32$ )는 침상 구조도 돔 구조도 아닌 것으로 봐서 Z1에서 Z2로 넘어가는 과도 구간인 ZT 모드로 분석된다. 한편 샘플 C( $T_s/T_m=0.36$ )부터는 온도가 증가함에



**Fig. 3.** SEM cross-sectional images of YSZ thin films deposited by EB-PVD; (a) Case-A, (b) Case-B, (c) Case-C, (d) Case-D, (e) Case-E, and (f) Case-F (All scale bars correspond to 1  $\mu\text{m}$ ).



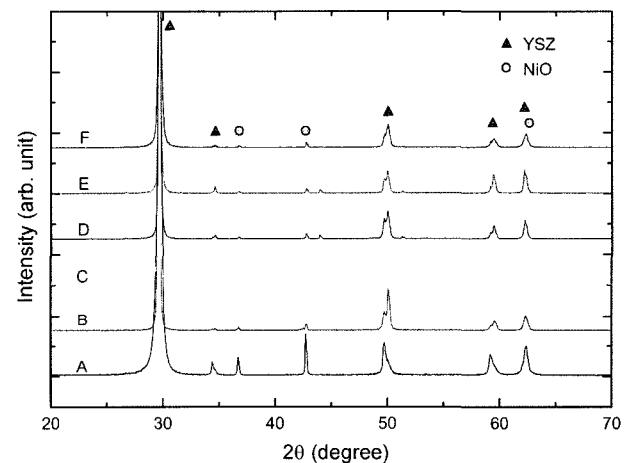
**Fig. 4.** SEM surface images of YSZ thin films deposited by EB-PVD (Scale bar : 2  $\mu\text{m}$ ); (a) Case-A, (b) Case-B, (c) Case-C, (d) Case-D, (e) Case-E, and (f) Case-F (Inset is a micrograph showing enlarged view of specific region (Scale bar : 400 nm)).

따라 치밀한 결정립 경계를 가진 주상구조이며 둥근 돌이 아닌 각진(facet) 표면을 가지고 있어 높은 표면 확산에 의한 Z2 모드로 성장하였다고 볼 수 있다.

한편 Fig. 5는 각 실험 시료에 대한 X선 회절(XRD) 곡선의 변화를 보여준다. XRD 분석결과를 보면 본 실험에 사용한 증착조건 범위 내에서는 집합 조직이 발달하지 않으므로 특별한 방위변화는 없는 것으로 나타났다. 즉 피코팅체의 표면 온도는 전해질 조직의 열적 안정성에 기여하는 것 외에 주상조직의 선택 방위 형성에는 관여하지 않는 것으로 생각된다. EB-PVD법으로 증착을 하는 경우 증발된 코팅기체가 직선 비행을 통해 피코팅체에 도달하기 때문에 피코팅체의 회전과 같은 별도의 영향이 없을 때 표면온도를 변화시키는 것만으로는 증착된 막의 선택방위를 갖지 않음을 알 수 있다.

### 3.2. 음극 기판의 표면조도 제어

기판의 표면조도에 따른 고체 전해질 박막의 미세구조를 제어하기 위하여 조대 YSZ 입자를 포함하지 않는 음극 페이스트를 이용해 음극기판 위에 낮은 표면 조도를



**Fig. 5.** XRD patterns of the YSZ films deposited by EB-PVD.

가지는 기능성층을 형성시킨 후 그 위에 전해질층을 증착하였다. 기능성층에 의한 표면조도의 직접적인 효과를 살펴보기 위해  $0.35 < T_s/T_m < 0.40$  범위의 같은 Z2모드 증

착조건에서 기능성층을 포함하지 않은 샘플 D와 포함한 샘플 E의 특성을 비교해 보았다. Fig. 3(d) 및 (e)에 제시된 샘플 D와 E의 SEM 사진과 Fig. 5의 XRD 데이터로부터 두 전해질층의 특성을 비교해 보면, 두 경우 모두 주상 구조로 입자가 성장해 있지만 주상 형성 방향과 주상의 치밀도 면에서는 큰 차이가 있음을 알았다. 이러한 구조상의 차이는 EB-PVD라는 증착 기법과 기관 조도에서 그 원인을 찾을 수 있다. 일반적으로 전자빔에 의해 증발한 코팅 기체는 직선 비행 후 증착면에 도달한다. 따라서 표면이 거친 기관의 경우는 굴곡이 있는 증착면에 우선 증착되는 투영효과(shadow effect)가 생기게 되고 이에 따라 주상조직이 굴곡방향에 따라 다양한 각도로 성장하게 된다. 즉 Fig. 3(d)에 제시된 SEM 단면 사진에서처럼 거친 음극기관 표면에 증착된 전해질막은 NiO-YSZ 결정립을 따라서 V자 형태의 주상 구조로 증착되며 이로 인해 생성된 주상의 치밀도가 떨어지고 집합조직의 선택 방위성이 나타나지 않게 된다.

반면에 기능성층을 포함한 평탄한 YSZ 박막의 경우는 같은 주상구조임에도 투영효과가 줄어들어서 결정립간의 공극 및 결합 생성이 매우 적은 치밀한 구조를 이루게 되며 상대적으로 선택방위를 가진 막을 형성함을 알 수 있었다. Fig. 5에 있는 샘플 D와 E의 XRD 패턴으로부터 주 피크에 대한 상대적인 피크 강도를 Table 2에 나타내었다. 샘플 D는 NiO-YSZ 기관의 거친 면으로 인해 생기는 자연적 투영 효과에 의해 주 방위면인 (111) 면 이외에도 특정 방위인 (220) 면 성장이 상대적으로 더 많이 진행되었음을 확인할 수 있다. 이는 입사 초기에는 NiO-YSZ의 거친 표면에 의해 다결정 면을 유지하다가 점차 (111) 면으로 주상구조가 성장하기 때문으로 해석된다. 이에 반해 낮은 표면조도의 기능성 층을 가진 샘플 E 기관의 경우는 증착 초기부터 투영 효과가 적기 때문에 우선 배향인 (111) 면으로 주상 구조가 집중적으로 성장하여 상대적으로 XRD 피크상에 (111) 방향이 훨씬 우세하게 나타난다.

3.3. YSZ 전해질 박막의 고온 안정성

SOFC 제조 공정과 운용 조건에서는 필연적으로 고온 작업이 수반되므로 비록 저온에서 증착된 SOFC 전해질 박막이라 하더라도 고온조건에서 견딜 수 있는 구조적 안

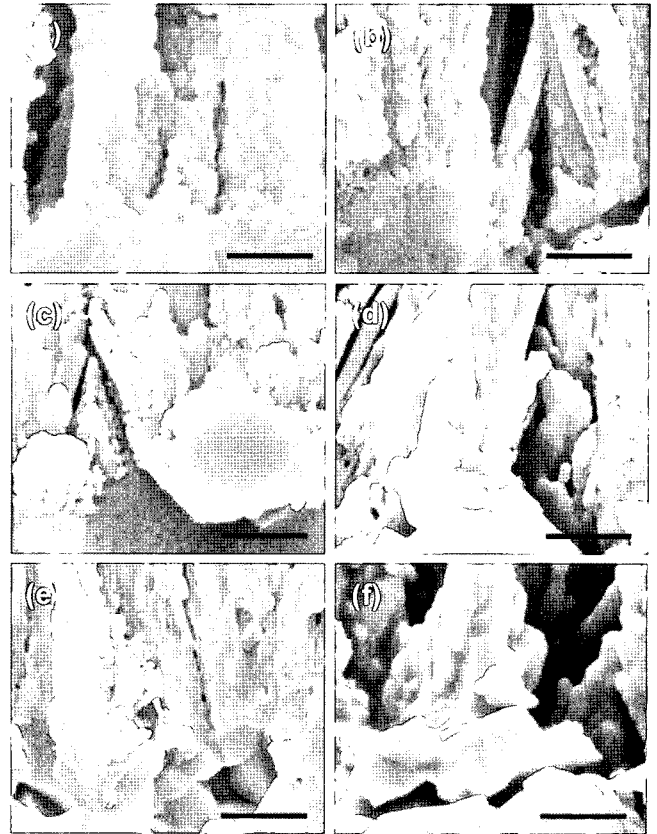


Fig. 6. SEM cross-sectional images of YSZ thin films after 1200°C heat treatment for 2 h; (a) Case-A, (b) Case-B, (c) Case-C, (d) Case-D, (e) Case-E, and (f) Case-F (All scale bars correspond to 1 μm).

정성이 필요하다. Figs. 6과 7은 1200°C 대기 분위기에서 각각의 실험시편을 2시간 열처리한 구조의 안정성을 미세구조 변화 관점에서 살펴본 것이다. Figs. 6 및 7에서 보면 Z1모드에서 성장하여 공극과 결합이 상대적으로 많은 샘플 A는 열처리 과정에서 일어나는 결정립 성장 때문에 균열(crack)이 심하게 발생함을 확인할 수 있었다. ZT모드에서 증착한 샘플 B와 대부분의 Z2모드 샘플에서도 정도의 차이는 있으나 열처리중의 결정립 성장에 의한 균열 발생을 막을 수 없었다. 다만 샘플 E( $T_s/T_m=0.39$ )는 보다 높은 온도로 증착된 샘플 F( $T_s/T_m=0.40$ ) 보다 훨씬 뛰어난 열적 안정성을 보여 주었다. 이는 앞서 언급하였듯이 표면 거칠기 개선에 필요한 기능성 층을 가진 NiO-YSZ 기관을 사용함으로써 다른 샘플들과 달리 안정한 주상구조의 박막이 형성될 수 있었기 때문으로 보인다. 또한 샘플 E는 Fig. 2의 온도 곡선(temperature profile)에서 알 수 있듯이 코팅 후 전자빔을 통한 냉각속도 제어를 실시 함으로써  $12 \times 12 \text{ cm}^2$ 에 해당하는 대면적의 피코팅체에 균일한 YSZ층을 기관 손상 없이 형성시킨 것이다. 이때의  $-14.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 에 해당하는 냉각속도는 일반적인 대기

Table 2. Comparison between Relative Peak Intensity Normalized with Peak Intensity of (111)

Sample	Deposition		Relative intensity		
	$T_s/T_m$	Surface	$I_{\{111\}}$	$I_{\{220\}}$	$I_{\{311\}}$
D	0.36	-	1	0.049	0.024
E	0.39	with F/L	1	0.028	0.024

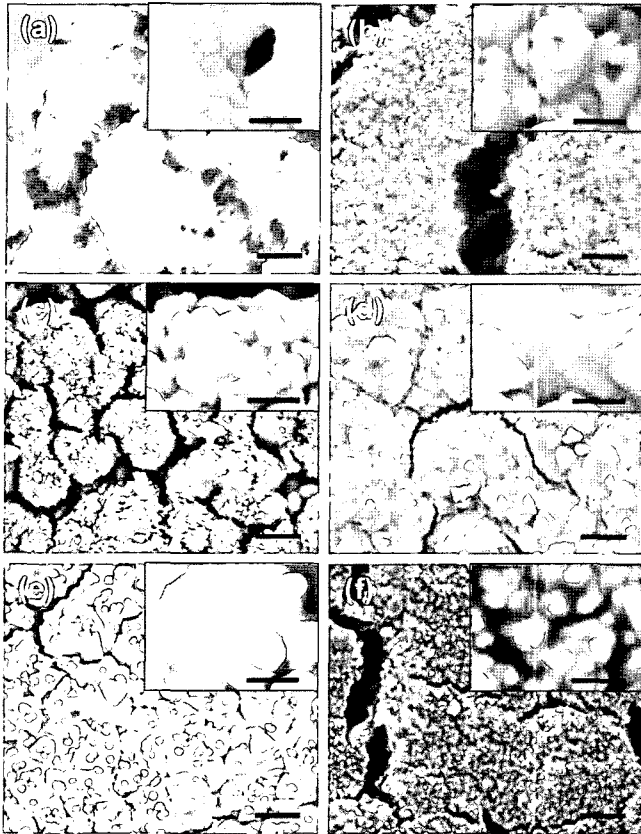


Fig. 7. SEM surface images of YSZ thin films after heat treatment at 1200°C for 2 h (Scale bar : 2 μm); (a) Case-A, (b) Case-B, (c) Case-C, (d) Case-D, (e) Case-E, and (f) Case-F (Insect is a micrograph showing enlarged view of specific region (Scale bar : 400 nm)).

냉각 조건(-56.2°C/min)보다 훨씬 낮은 수준으로 NiO-YSZ 기판에 과도한 열충격(thermal shock)을 방지하여 구조적으로 안정한 대면적 박막 증착이 가능했던 것으로 생각된다.

이상의 결과들을 정리해 보면 본 실험조건 내에서는 모재인 기판의 온도가 높을 수록 주상의 크기는 커지며 주상 사이의 기공도 적어져 고온에서의 열적 손상 방지 및 가스 침투 억제에 상대적으로 유리한 것으로 보인다. 그러나 기판 온도가 상대적으로 높았던 샘플 F의 경우보다 샘플 E의 열적 안정성이 높은 결과에서 확인할 수 있듯이 막의 안정성은 단순히 모재의 온도가 높아서만이 아니라 냉각속도 제어에 의한 박막 안정화, 투영효과의 최소화, 높은 모재 온도에 의한 활발한 표면확산 현상 등의 요인들을 복합적으로 제어할 때 얻을 수 있는 것으로 생각된다. 이러한 전해질막의 구조적인 특성은 실제 대면적 고체산화물 연료전지에 적용시키기에 충분한 것으로 판단되며 이와 같은 증착 조건으로 제조한 전해질막을 적용하여 실제 단전지를 제조하고 그 성능을 평가한 결과 다음 논문<sup>14)</sup>에 소개할 예정이다.

#### 4. 결 론

고체산화물 연료전지의 고체 전해질로 사용되는 YSZ를 12 × 12 cm<sup>2</sup> 면적의 NiO-YSZ 기판 위에 EB-PVD법으로 증착하였다. 지지체인 음극 기판의 온도를 제어하여 증착한 결과, 본 실험에서는 Z1에서 Z2에 이르는 박막 증착 모드를 확인할 수 있었는데 기판온도가 높을수록 결정립 성장과 주상조직의 치밀화에 유리하였다. 또한 기능성층을 형성한 낮은 조도의 기판에 증착하는 경우 투영효과에 의한 결정립 사이의 공극 및 결함 생성이 적어 치밀한 구조의 전해질막을 얻기에 용이하였으며 승온 및 냉각속도의 제어를 통해서 전해질막에 뛰어난 열적 안정성을 부여할 수 있었다. 이와 같이 EB-PVD법으로 대면적 고체산화물 연료전지에 활용 가능한 치밀하고 열적 안정성이 뛰어난 전해질막을 제조하기 위해서는 냉각속도 제어에 의한 박막 안정화, 투영효과의 최소화, 높은 모재 온도에 의한 활발한 표면확산 등 여러 증착 조건들에 대한 세밀한 제어가 필요함을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Fundamentals," *Design and Applications*, Elsevier Ltd. (2003).
2. N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells," Elsevier Ltd., Amsterdam, The Netherlands (1995).
3. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Fuel Cells-Fundamentals and Applications," *Fuel Cells*, 1 5-39 (2001).
4. S. P. S Badwal and K. Foger, "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review," *Ceram. Int'l*, 22 257-67 (1996).
5. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, and K. Yamaji, "Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials," *Fuel Cells*, 1 117-31 (2001).
6. H. Sasaki, S. Otoshi, M. Suzuki, T. Sogi, A. Kajimura, N. Sugiura, and M. Ippommatsu, "Fabrication of High Power Density Tubular Type Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, 72 253-56 (1994).
7. H. R. Gruner and H. Tannenberger, "SOFC Elements by Vacuum-Plasma-Spraying (VPS)," pp. 611-16 *First European Solid Oxide Fuel Cell Forum*. Ed. by U. Bossel. European SOFC Forum Secretariat, Lucerne, Switzerland (1994).
8. K. Honegger, E. Batawi, C. Sprecher, and R. Diethelm, "Thin Film Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) for Intermediate Temperature Operation"; pp. 321-25 in *Proceedings of SOFC V (Aachen, Germany, 1997)*. Ed. by U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, and W. Lehner, Electrochemical Society, Pennington, NJ (1997).
9. P. Sarkar and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanism, Kinetics, and Application to Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 1987-2002 (1996).
10. J. Will, M. K. M. Hruschka, L. Gubler, and L. J. Gauckler, "Electrophoretic Deposition of Zirconia on Porous Anodic

- Substrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 328-32 (2001).
11. D. L. Smith, "Thin Film Deposition : Principles and Practice," McGraw-Hill Inc. (1997).
  12. H. Y. Jung, T. W. Roh, J. Kim, H.-W. Lee, H. Ko, K. C. Lee, and J.-H. Lee, "Power Generating Characteristics of Anode-Supported SOFC Fabricated by Uni-Axial Pressing and Screen Printing(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [6] 456-63 (2004).
  13. H. Y. Jung, W. S. Kim, S. H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, H. Ko, K. C. Lee, and J.-H. Lee, "Fabrication of Small SOFC Stack Based on Anode-Supported Unit Cells and Its Power Generating Characteristics(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [10] 777-82 (2004).
  14. H. Kim, J.-K. Park, H. Y. Jung, J.-W. Son, J. Kim, H.-W. Lee, and J.-H. Lee, "Deposition with Electron Beam: II. Electrochemical Performance(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, Submitted.