

Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells Prepared by Spin-coating

Ji Haeng Yu[†], Hee Lak Lee, and Sang Kuk Woo

Convergence Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
(Received November 14, 2007; Accepted December 26, 2007)

Spin-coating 공정에 의해 제조된 음극 지지형 고체산화물 연료전지

유지행[†] · 이희락 · 우상국

한국에너지기술연구원 융복합재료연구센터
(2007년 11월 14일 접수; 2007년 12월 26일 승인)

ABSTRACT

NiO-YSZ anode-supported single cell was prepared by spin-coating YSZ and LSM slurries as electrolyte and cathode, respectively. Dense YSZ electrolyte film was successfully prepared on the porous NiO-YSZ anode substrate by tuning pre-sintering temperature of NiO-YSZ and co-firing temperature. The thickness of YSZ film was controlled by the solid content of slurry and coating cycles. The experimental conditions affecting on the thickness of YSZ film was discussed. Single cells with the active electrode area $\sim 0.8 \text{ cm}^2$ were prepared by spin-coating the cathode layers of LSM-YSZ mixture and LSM consequently as well. The effects of the pre-sintering temperature and thus the microstructure of NiO-YSZ substrate on the current-voltage characteristics of co-fired cell were investigated.

Key words : SOFC, Fabrication, Slurry, Spin-coating, Cell performance

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 현존하는 연료전지 발전기술 중에서 발전효율이 가장 높고, 높은 온도의 폐열을 난방수로 사용할 수 있으며, 다양한 화석연료를 사용할 수 있고, 비교적 저가의 산화물 전극을 사용할 수 있다는 장점이 있다. 특히 경제적인 수소제조기술과 수소저장기술이 기존의 발전기술을 대체할 만큼 충분히 성숙되지 못한 현 단계에서 천연가스과 같이 저장과 운반이 용이한 탄화수소계 연료를 사용할 수 있다는 점에서 가까운 미래에 상용화될 연료전지 기술로써 고려되고 있다. 그러나 고체산화물 연료전지의 기술적 발전이 타 연료전지(예를 들어, 고분자 연료전지)에 비해 비교적 더딘 이유 중 하나는, 세라믹 공정에 기반한 SOFC용 단전지 제조기술이 SOFC 스택의 내구성과 신뢰성을 확보할 만큼 발전하기에는 해결해야 할 기술적 난제-특히 고온 제조공정으로 인해 고려해야 할 제한조건-들이 많기 때문이다. 기존의 발전기술을 대체하거나 보완할 수 있을 정도로 스택의 제조단가를 낮추려면 보다 경제적이고 단순하며 신뢰도가 높은 제조공정 기술이 필요하다.

다른 연료전지 기술과 마찬가지로 SOFC 단전지의 출

력밀도를 높이기 위해서는 특히 다공질 전극지지체 위에 전해질을 박막 또는 후막 형태로 코팅된 구조의 단전지를 제조해야 한다. SOFC 단전지 제조기술 중 가장 까다로운 공정 중 하나는 다공성 전극 위에 치밀한 구조의 전해질을 소결하여 기밀성(gas-tightness)을 부여하는 것이다. 튜브형 단전지 제조에는 slurry를 이용한 dip-coating, CVD 등의 방법이 이용되고 있으며, 평판형 단전지를 위해서는 screen-print, vacuum casting, spray coating, tape-casting 등이 대표적인 제조방법이며, 진공 증착이나 spin-coating 공정도 이용되고 있다.

Spin-coat은 고분자 sol을 이용한 sol-gel spin-coating 공정¹⁾이 일반적으로 이용되었으나, 고가의 전구물질(precursor)를 사용할 경우에는 제조단가가 높아지는 문제가 있다. 최근 음극기판 위에 slurry를 이용하는 spin-coating 공정을 단전지 제조공정에 적용하고자 하는 시도들이 이루어졌다.²⁻⁶⁾ 본 연구에서는 상용분말로부터 제조된 slurry를 이용하여 NiO-YSZ 다공질 음극기판 위에 전해질과 양극을 spin-coating 함으로써 단전지 제조공정으로서의 가능성을 확인하고, YSZ 전해질 막의 두께와 기밀성에 미치는 slurry의 점도, 기판의 회전수, 코팅 횟수, 음극기판의 미세구조의 영향을 고찰하였다. 또한, 음극 기판의 가소결 온도에 따른 단전지의 출력특성을 조사하여 우수한 성능의 전해질 막을 얻기 위한 음극기판의 조건을 알아보고자 하였다.

[†]Corresponding author : Ji Haeng Yu
E-mail : jhyu@kier.re.kr
Tel : +82-42-860-3414 Fax : +82-42-860-3133

2. 실험 방법

음극지지형 YSZ 셀을 제조하기 위하여 NiO (99.97%, High Purity Chemicals, Japan) 및 YSZ (TZ-8YS, Tosoh, Japan) 상용분말을 혼합하여 디스크 형태의 NiO-YSZ 기판을 제조하였다. 전극지지체는 단위 셀에 기계적 강도를 부여할 뿐만 아니라 전해질/전극 계면에서 발생된 전류를 외부회로로 전달하는 집전체의 역할을 해야 하므로, 높은 기계적 강도와 전기 전도 특성이 요구된다. 음극지지체의 전기적 특성 및 기계적 특성과 미세구조의 연관성에 관하여 보고한 이전의 연구결과^{7,8)}를 통해, 미세한 입자의 NiO 및 YSZ 원료를 사용할 때, 높은 전기 전도도와 기계적 강도를 동시에 얻을 수 있음을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 비교적 입자가 미세한 상용분말들을 사용하여 음극지지체를 제조하고자 하였다.

음극지지체의 미세구조는 제조된 셀의 출력 특성뿐만 아니라 균일한 두께의 치밀한 전해질 막을 얻기 위해서도 중요한 요소이다. 조대한 입자크기의 분말을 사용한 음극 표면은 큰 기공이 존재함으로써 전해질 코팅 시, 결합에 의해 연료 누출의 원인이 된다. 또한 본 실험에서와 같이 slurry 또는 입자 졸을 이용하여 다공질 기판에 코팅을 하는 것은 기판의 미세기공에서 모세관 압력에 의해 입자를 충전하는 slip casting 원리를 이용하는 것인데, 이때 액상 표면에 작용하는 모세관 압력은 Young-Laplace 식으로부터 식 (1)과 같이 유도된다.¹⁰⁾

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos\beta}{R} \quad (1)$$

(R: 모세관의 반경, γ : 액상의 표면장력, β : 액상과 고상의 접촉각)

액상과 접하고 있는 다공질 고체상에서 액상을 흡입하는 모세관 압력의 절대값은 기공에서 액상의 표면(액체-기체 계면)이 이루는 곡률반경이 작을수록 증가한다. 곡률반경은 (1)액상과 고상이 이루는 접촉각(contact angle 혹은 wettability)과 (2)모세관의 역할을 하는 기공의 크기(R)에 의해 결정된다. 액상과 고상이 이루는 접촉각은 액상-기상, 액상-고상 및 고상-기상 계면에너지에 의해 결정되므로, 동일한 다공성 모체에 slurry를 코팅할 때 작용하는 모세관 압력은 기공의 크기가 작을수록 증가한다. SOFC용 셀과 같이 치밀한 전해질 막이 요구되는 경우에 지지체의 미세구조는 전해질 막의 기밀성(gas-tightness)을 결정하는 중요한 요소가 된다.

본 연구에서는 음극지지체의 기공률을 높이는 동시에 작고 균일한 기공분포를 갖도록 carbon black(HIBLACK 30L, Korea Carbon Black Co., Ltd, Korea)을 50 vol% 첨가하여 NiO-YSZ 혼합분말(NiO:YSZ 부피 비=55:45)을 제조하였다. 원료의 균일한 혼합을 위해 에탄올을 매

질로 하여 48시간 동안 습식 ball-mill 한 후 건조하였다. 건조된 분말을 일출가압에 의해 직경 1" 크기의 디스크 형태로 성형한 후, 1000-1250°C에서 3시간 동안 가소결(pre-sintering)하여 음극기판을 제조하였다. 음극기판에 첨가된 carbon이 연소될 수 있도록 최종 가소결 온도로 상승시키기 전에 550°C에서 5시간 동안 유지하는 열처리 단계를 거쳤다. NiO-YSZ 음극 기판 위에 spin-coating 할 전해질 slurry를 제조하기 위해, YSZ 상용분말(TZ-8YS, Tosoh, Japan)을 일정한 양의 결합제 및 탈포제와 함께 증류수에 혼합하여 24시간 정도 ball-milling하였다. 첨가된 결합제의 양과 YSZ 분말 고형분의 함량은 slurry의 점도와 spin-coating에 의한 증착 두께를 결정하는 요인이 되므로 단전지 제조를 위한 최적화된 조성을 만들고자 하였다. YSZ 전해질 층의 두께를 조절하기 위해 고형분의 함량을 각각 38 wt%와 43 wt%로 변화시켜 제조된 slurry를 coating하여 공소결(co-firing)한 후 전해질 층의 두께를 SEM으로 관찰하였다.

가소결 상태의 NiO-YSZ 음극지지체 위에 일정한 양의 YSZ slurry를 떨어뜨려 500-1500 rpm의 속도로 회전시킴으로써 slurry를 일정한 두께로 도포한 후, 1000-2000 rpm의 속도로 다시 회전시켜 건조되도록 하였다. 코팅횟수에 따른 전해질 층의 두께변화를 관찰하기 위해 1-3회 연속으로 코팅한 시편을 제작하였다. 80°C로 가열된 oven 내에서 건조된 시편을 1400°C에서 열처리하여 음극 층의 수축과 함께 치밀한 전해질 층이 제조되도록 하였다. 본 연구의 목적 가운데 하나는 음극 지지형 SOFC 단위 셀 제조를 위한 spin-coating 제조 조건을 조사하는 것으로, (1)YSZ 고형분의 함량, (2)음극지지체의 가소결 온도, (3)spin-coater의 회전속도, (4)증착 횟수에 따른 전해질 층의 두께 변화를 FE-SEM으로 관찰하였다.

양극물질로써 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.21}\text{Mn}_{1.02}\text{O}_3$ (LSM821, Rhodia E&C., US) 상용 분말을 이용하여 제조한 slurry를 소결된 YSZ 막 위에 spin-coating하여 NiO-YSZ/YSZ/LSM (LSM-YSZ) button형 단전지를 제조하였다. 양극 층은 LSM-YSZ 혼합 slurry (LSM:YSZ 무게비=60:40)를 spin-coating (1000 rpm, 2회)하여 건조한 후, 다시 LSM slurry를 spin-coating (1000 rpm, 2회)하여 1150에서 열처리함으로써 이중 층의 구조를 갖도록 하였다. 양극 층의 면적은 약 0.8 cm^2 (직경 1 cm)가 되도록 하였다. 셀의 출력특성에 미치는 음극기판의 영향을 조사하기 위하여 각각 1000, 1100, 1200°C에서 가소결한 기판을 사용하여 셀을 제조하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 음극지지체 및 spin-coating을 이용하여 전해질과 양극이 코팅된 단전지의 사진을 보여 준다.

제조된 단전지의 출력특성은 700-900°C 온도범위에서 조사하였다. 음극과 양극에 수소가스(99.9%)와 건조 공기(산소 21%)를 각각 100 cc/min의 유량으로 공급하였다. 단

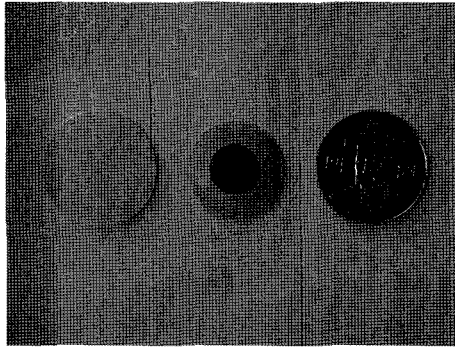


Fig. 1. Photograph of NiO-YSZ substrate and NiO-YSZ/YSZ/LSM single cell prepared by spin-coat.

위 전지의 전류-전압 특성을 측정하기 위하여 Source-Measure-Unit (K2400, Keithley, US)을 사용하였으며, 측정 시 전선의 ohmic 저항에 의한 전압강하를 배제하도록 4-wire 2-probe 방식을 사용했다. 양극과 음극 모두 각각 2개의 전선을 Pt mesh에 연결하여 전극과의 기계적인 접촉이 이루어지도록 장치를 설계하였다. Pt-mesh와 단위전지 전극과의 접촉을 향상시키기 위해 단전지의 양극층과 음극지지체에 모두 Pt paste를 동일한 면적으로 칠하여 800°C에서 열처리한 후 출력특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 음극기판의 소결수축과 전해질의 미세구조

SOFC 단전지 제조공정에 있어서 가장 중요하고 어려운 공정 중의 하나는 치밀한 전해질 막을 얻는 것이다. 치밀한 미세구조의 전해질 막은 연료와 산소의 혼합이 일어나지 않도록 기밀성(gas-tightness)을 부여함으로써 이론적인 Nernst 전압(식 2)에 가까운 OCV (open circuit voltage)를 보일 뿐만 아니라, 기공의 분율을 줄임으로써 높은 이온 전도도를 나타내기 때문이다.

$$\eta = (RT/4F) \exp(P_{O_2}^{cathode}/P_{O_2}^{anode}) \quad (2)$$

본 연구에서와 같이 제조된 음극 지지형 단전지에 있어서 전해질의 소결(치밀화)은 NiO-YSZ 음극기판 위에 YSZ 전해질을 코팅하여 co-firing하는 단계에서 일어나기 때문에 음극기판의 가소결 온도와 co-firing 온도는 중요한 공정변수가 된다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, NiO-YSZ 음극 디스크는 소결 온도가 증가함에 따라 지속적으로 직경이 감소한다. 본 연구에서 사용된 음극 소재의 경우, YSZ 전해질 막의 충분한 소결을 위해 1400°C에서 NiO-YSZ와 co-firing을 할 때 성형된 음극기판으로부터 약 24% 정도 수축이 일어났다. NiO-YSZ 음극기판은 가소결에 의해 수축이 일어난 상태이므로, 가소결 온도가 높을수록 co-firing에 의해 수축이 일어나는 크기는 줄어들 것이다. 전해질의 소결수축에 비해 음극기판의 소결수축이 작다

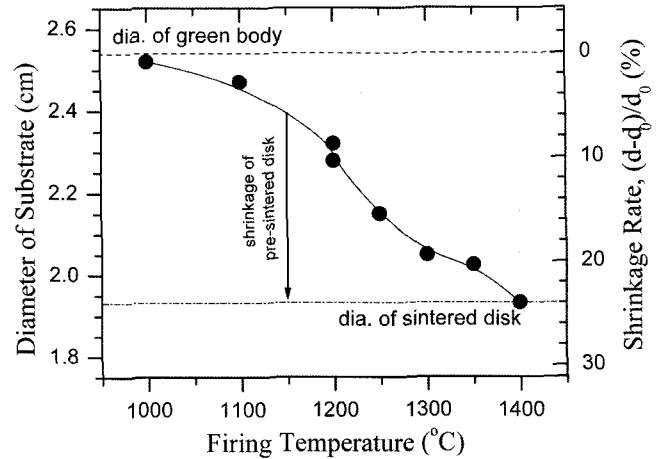


Fig. 2. Shrinkage of NiO-YSZ substrate by sintering as a function of firing temperature.

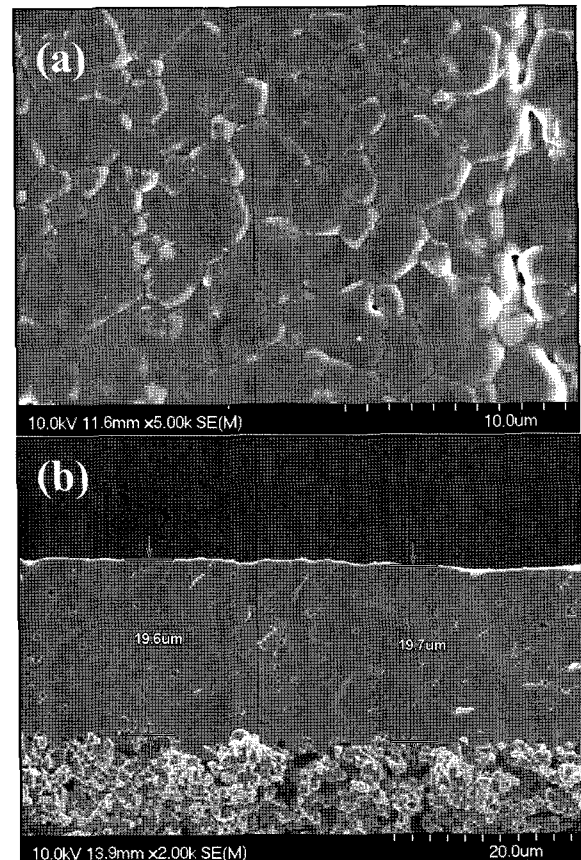


Fig. 3. SEM micrographs of (a) top surface and (b) cross-sectional surface of YSZ film prepared by spin-coating YSZ slurry on NiO-YSZ substrate pre-sintered at 1200°C and co-firing at 1400°C for 3 h.

면 충분히 치밀한 전해질 막을 얻을 수 없으며, 이와 반대로 전해질의 소결수축에 비해 음극기판의 수축률이 크다면 기판이 휘는 현상이 일어나 단전지로서의 품질이 낮아진다.

Table 1. Experimental Parameters to Prepare YSZ Films on NiO-YSZ Substrate by Spin-coat and the Thickness of YSZ Films after Co-firing at 1400°C. Underlined Numbers Indicate the Thickness of YSZ Films whose Current-voltage Characteristics Were Analyzed in this Study

YSZ solid content of slurry	NiO-YSZ substrate		Spin speed (rpm)	Film thickness (μm)		
	Pre-sintering temperature	Porosity (%)		Coating cycles		
				1	2	3
38 wt%	1200°C	52.8	1500	11.3	16.6	16.2
	1250°C		1500	9.23	16.2	14.9
43 wt%	1000°C	63.3	1000		<u>36.7</u>	
	1100°C	60.6	1000		<u>41.7</u>	
	1200°C	52.8	500	22		
			1000	22	<u>42.3</u>	
			1500	19.7		

본 연구에서는 전해질의 충분한 치밀화를 위해 1400°C에서 co-firing을 고정하고 음극기관의 가소결 온도를 1000-1250°C로 변화시켰다. Fig. 3은 1200°C에서 가소결한 NiO-YSZ 음극기관 위에 YSZ slurry를 spin-coating하여 1400°C에서 소결하였을 때 전해질 표면 및 파단면의 미세구조를 나타낸 것이다. 단면 사진에서 약간의 폐기공을 확인할 수 있었으나 전해질로서의 기밀도는 충분한 것으로 생각된다. 또한 co-firing 할 때 외부에서 하중을 주지 않고도 거의 평평한 단전지를 제조할 수 있었으며(Fig. 1), 전체적으로 균일한 두께의 전해질 막을 얻을 수 있었다(Fig. 3).

3.2. Spin-coating 제조공정에 따른 YSZ 전해질 막의 두께 변화

Spin-coating에 의해 제조된 YSZ 전해질 막의 두께는 slurry의 점도, 기관의 회전속도, 코팅 횟수, 다공성 기관의 미세구조 등의 영향을 받는다. Table 1은 공정변수에 따른 YSZ 전해질 막의 두께를 SEM으로 관찰하여 정리한 결과이다. YSZ 전해질 막의 두께는 slurry의 고형분 함량의 영향이 가장 크게 나타났다. Slurry 중 YSZ 분말의 함량이 38 wt%에서 43 wt%로 증가시킬 때, 코팅 층의 두께는 약 2배 정도 증가하였다. 이는 고형분 함량이 늘어나면서 slurry의 점도는 높아지고 1회 코팅에 의해 입혀진 slurry의 양이 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 코팅횟수에 따라서 전해질 막의 두께가 비례하여 증가하지는 않았다. 38 wt% YSZ를 함유한 slurry의 경우에는 특히 2회 이상 코팅을 해도 두께의 증가가 나타나지 않았다. 이는 코팅 후 충분한 건조과정이 없이 연속적으로 코팅하였기 때문에, 먼저 코팅된 부분이 흘러 나가면서 더 이상 두께가 증가하지 않는 것으로 생각된다.

음극기관 위에 slurry를 떨어뜨린 후 기관을 회전시키는 속도를 달리 하였을 때, 회전수의 증가에 비해 두께의 변화는 그리 크지 않았다. 1200°C 가소결한 음극기관 위에 고형분 43 wt%의 slurry를 이용하여 500, 1000, 1500 rpm으로 평탄화 시킬 때(1회 코팅), 전해질의 두께는 22 μm

에서 19.7 μm 로 약 10% 밖에 줄어들지 않았다. 보다 얇은 두께의 전해질 막을 제조하기 위해서는 기관의 회전수를 수천 rpm 이상 증가시켜야 할 것이며, 전해질의 두께를 조절하기 위해서는 slurry의 점도(혹은 농도)를 변화시키는 것이 보다 효과적인 방법이 될 것이다. J. Wang 등³⁾은 YSZ slurry의 농도를 20 wt% 정도로 낮추어 1회당 코팅두께를 2 μm 로 조절하였다.

음극기관의 가소결 온도에 따른 전해질 막의 두께 변화는 좀더 복잡한 양상을 보인다. 38 wt% 고형분 slurry를 입힐 경우, 1200°C 가소결 음극에 비해 1250°C 가소결 음극기관 위에 제조된 전해질 막의 두께가 모두 얇게 나타났다(Table 1). 1250°C 가소결 음극기관의 기공율이 충분하지 않기 때문에 slurry로부터 액상의 이동속도(flux)가 느려질 가능성이 있다. 한편, 가소결 온도가 너무 낮을 경우에도 slurry의 코팅 두께가 작아진다. 43 wt% 고형분 slurry를 이용하여 코팅한 경우, 음극기관의 가소결 온도를 1200°C 이하로 낮출수록 전해질의 두께도 조금씩 작아짐을 알 수 있다.

본 연구에서와 같이 slurry를 다공성 기관 위에 spin-coating을 할 때, 1)다공성 기관에 의해 작용하는 압력(모세관 압력과 slurry에 의한 수압 및 중력)과 2)원심력에 의해 casting layer에 작용하는 shear stress로부터 건조 후의 두께가 결정될 것이다.¹¹⁾ 1200°C 가소결 음극기관의 spin 회전수를 증가시킬 때 전해질의 두께가 다소 감소하는 것은 더 큰 원심력에 의해 casting layer의 표면이 흘러나간 것으로 해석된다. 한편, spin 속도가 일정할 때에는 casting layer에 작용하는 압력이 클수록 두꺼운 층을 얻을 수 있을 것이다. Casting layer는 기관에 비해 치밀한 미세구조를 가지기 때문에 대부분의 압력은 casting layer에 작용하며, 동일한 양의 slurry를 도포하고, 동일한 시간 동안 유지한 후 동일한 spin 속도를 이용하여 코팅한 경우 모세관 압력은 전해질 층의 두께를 결정하는 요인이 된다. 43 wt% 고형분 slurry를 이용하여 제조한 전해질의 두께가 1000°C 가소결 기관 위에 보다 얇게 입혀진 것은 식

(1)에서 나타낸 바와 같이 담체의 기공 크기(액상의 곡물 반경)가 커질수록 모세관 압력이 감소하는 것이 원인이 될 것이다. Fig. 2에서 1000°C에서 가소결한 음극지지체는 성형체에 비해 직경의 수축(1% 이하)이 거의 일어나지 않았다. 이는 입자와 입자 사이의 necking만 일어났을 뿐 기공의 수축이 일어나지 않았음을 의미한다. 이에 반해 1100°C 또는 1200°C에서 소결한 음극지지체는 지지체의 수축(4-10%)에 의해 기공의 크기가 충분히 작아지면서 slurry에 보다 높은 모세관 압력이 작용할 수 있다.

모세관 압력의 증가로 인해 1100-1200°C에서 가소결된 음극지지체 위에 증착된 전해질의 두께가 증가한다는 것은 전해질 층에서 YSZ 입자의 층진도가 높아졌을 가능성을 암시한다. 음극지지체의 미세구조가 코팅된 전해질 막의 기밀도 및 미세구조에 미치는 영향에 대하여는 전해질의 미세구조에 대한 보다 세밀한 분석이 이루어져야 할 것이나, 본 연구에서는 가소결 온도를 1000-1200°C로 변화시킨 음극기판을 이용하여 제조한 단전지(Table 1에서 밑줄 친 두께 값의 전해질)의 출력특성을 조사한 결과를 다음 절에서 비교하여 분석하고자 한다.

3.3 NiO-YSZ 음극기판의 가소결 온도에 따른 단전지의 출력특성

앞 절에서 서술한 바와 같이 음극 기판의 가소결 온도에 따른 전해질의 출력특성을 평가하기 위해, 공소결에 의해 제조된 YSZ 전해질 위에 LSM-YSZ 및 LSM slurry를 spin-coating한 후 열처리(1150°C, 3시간)하여 단전지를 제조하였다. Fig. 4는 1000-1200°C 가소결 음극지지체를 이용하여 제조한 단전지의 표면 미세구조를 보여준다. 1000°C에서 가소결한 기판 위에 생성된 YSZ 전해질 층의 경우(Fig. 4(a)) 기공이 다소 많아 보이나 1100°C 및 1200°C 가소결 기판을 사용한 경우(Fig. 4(b), 4(c))와 명확히 구분되지 않았다. YSZ 전해질 층은 2회 코팅에 의해 약 37-42 μm 두께를 보이며 2회 코팅에 따른 경계면은 구분되지 않았다. LSM-YSZ/LSM 양극 층의 두께는 약 21-23 μm이며, LSM-YSZ층은 0.5 μm 이하의 비교적 작은 입자들로 이루어져 LSM층과 구별된다. 양극 층을 증착하기 위한 spin-coating용 slurry의 점도는 YSZ에 비해 다소 높게 조절하였다. YSZ slurry와 비슷한 조성의 슬러리를 사용할 경우, 치밀한 전해질 층 위에 도포된 양극 층의 두께는 1회 코팅 및 열처리에 의해 5 μm 이하로 다소 얇은 두께의 층이 생성되었다. 이는 공소결에 의해 치밀화된 전해질 위에 코팅된 slurry의 양은 모세관 압력의 영향을 받지 않고, 오직 슬러리의 점도와 기판의 회전수 및 코팅횟수에 의해 좌우되기 때문으로 생각된다. 단전지 측정과정에서 Ni-YSZ로 환원된 음극 기판의 기공율은 37%로 측정되었으며, 1 μm 이하의 작은 입자들로 이루어져 있음이 관찰되었다.

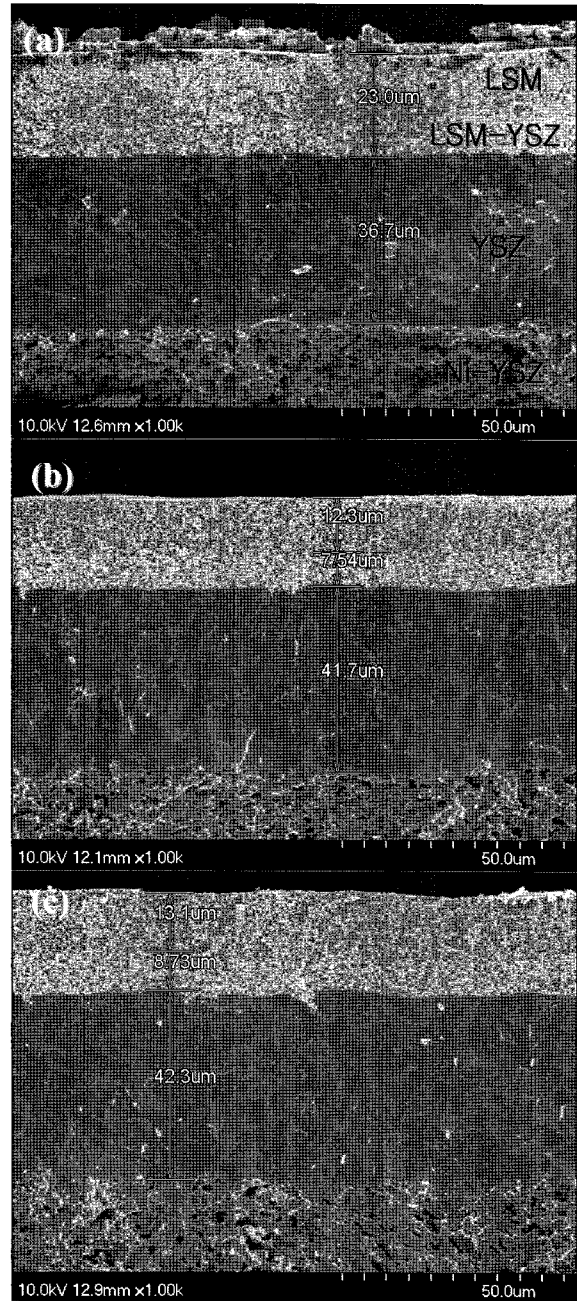


Fig. 4. SEM micrographs of fractured surface of Ni-YSZ/YSZ/LSM single cells prepared by spin-coating YSZ and LSM slurries on NiO-YSZ substrate presintered at (a)1000°C, (b)1100°C, and (c)1200°C. Firing temperatures of YSZ and LSM layers were 1400°C and 1150°C, respectively.

Fig. 5(a)와 5(b)는 각각 900°C 및 700°C에서 측정된 단전지의 전류-전압 곡선을 음극기판의 가소결 온도(1000, 1100, 1200°C)에 따라 비교한 것이다. 900°C에서 측정된 결과(Fig. 5(a))는 분명히 1100°C 및 1200°C 가소결 음극기판을 이용하여 제조된 단전지의 출력특성이 1000°C 가소결 음극기판에 비해 높다는 결과를 보여준다. 그러나

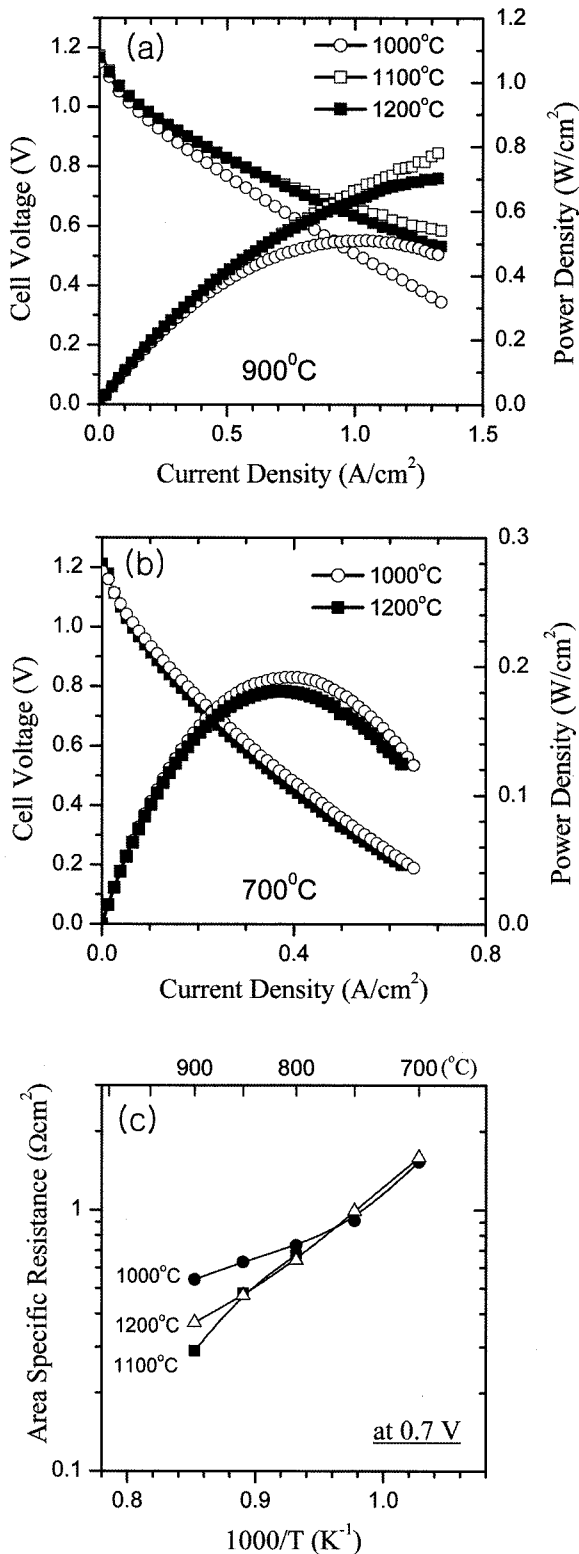


Fig. 5. Performance of the single cells (active area $\sim 0.8 \text{ cm}^2$) with YSZ-electrolyte films deposited on NiO-YSZ substrates pre-sintered at 1000°C, 1100°C, and 1200°C: (a) Current-voltage characteristics at 900°C and (b) 700°C, and (c) area specific resistance at 0.7 V as a function of operating temperature.

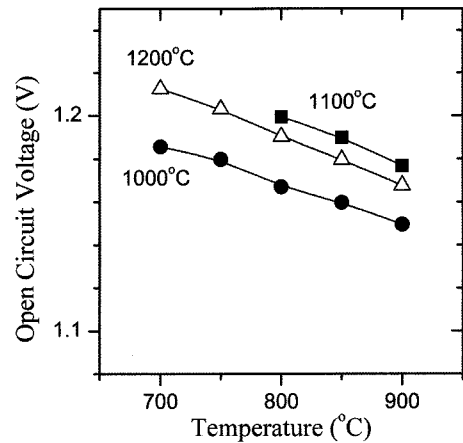


Fig. 6. Open circuit voltage of YSZ-based single cells prepared with NiO-YSZ substrates pre-sintered at 1000°C, 1100°C, and 1200°C.

비교적 저온(700°C)에서는 기판의 가소결 온도의 영향이 거의 없는 것으로 보여진다. Fig. 5(c)에서 보는 바와 같이, 출력 전압 0.7 V에서 전류-전압 곡선의 기울기로부터 계산된 면 저항(Area Specific Resistance, ASR) 값은 700-750°C에서 음극기판의 가소결 조건에 관계없이 1-2 cm^2 정도로 일정하다. 반면에 800°C 이상의 고온에서는 1100°C \geq 1200°C $>$ 1000°C 가소결 음극기판의 순서로 낮은 ASR 값(0.3-0.7 Ωcm^2)을 보였다.

Fig. 6은 각 단전지의 온도에 따른 개회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV)값을 plot하여 나타낸 것이다. 모든 온도구간에서 OCV는 1100°C \geq 1200°C $>$ 1000°C 가소결 음극기판 순으로 높은 값을 나타내었다. 1000°C 가소결 기판을 이용한 단전지가 가장 낮은 출력성능을 나타낸 것은 낮은 OCV 값과 높은 ASR 값을 보이기 때문이다. 낮은 OCV 값은 전해질 막이 충분히 치밀하지 않기 때문에 수소가스의 누출이 양극 방향으로 일어남을 의미한다. 단전지의 미세구조는 국부적인 단면만을 관찰하였으므로 전해질 전체 면적을 통해 pin-hole의 존재가능성을 완전히 배제할 수는 없다. 만일 전해질의 기밀성 정도에 따라서 pin-hole이 존재한다면 OCV가 감소할 뿐만 아니라, 전극/전해질 계면에서의 분극 저항도 증가할 것이다.

1000°C 가소결 기판의 경우 가소결에 의한 수축이 거의 일어나지 않았는데(Fig. 2) 이는 50 vol% 첨가된 carbon이 연소되면서 생성된 기공의 크기가 소결에 의해 거의 줄어들지 않았음을 의미한다. 식 (1)에서 보듯이, 기판을 제외한 YSZ slurry의 코팅조건(slurry의 점도, 용매의 종류, 기판의 회전수 등)이 일정하였으므로 다공성 기판 내 액상의 표면장력(γ)과 접촉각(θ)이 일정하다면, 기공의 크기가 클수록 모세관 압력의 크기(ΔP)는 감소할 것이다. 기공의 크기가 비교적 큰 1000°C 가소결 기판의 경우 YSZ slurry에 작용하는 모세관 압력이 작고, 결과적으로 1100°C 및

1200°C 가소결 음극기판을 사용한 경우에 비해 전해질의 기밀도가 낮아 OCV가 낮게 측정되었을 가능성이 있다. 3.2 절에서 고찰한 바와 같이, 1000°C로 비교적 낮은 온도에서 가소결된 음극지지체 위에 코팅된 전해질 층의 두께(~37 μm)는 1100°C 및 1200°C 가소결 음극지지체 위의 전해질 층(~42 μm)에 비해 얇았다. 이러한 두께의 차이는 막의 도포과정에서 기판의 기공율과 크기에 따른 모세관 압력의 차이에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 보다 명확한 해석을 위해서는 가소결 기판에 대한 분석과 전해질 층의 미세구조에 대한 분석이 추가적으로 이루어져야 할 것이다.

한편 비교적 저온(750°C)에서 측정된 출력 성능은 음극 기판의 가소결 온도와 상관없이 거의 일정하였는데, 이는 저온에서는 전극(음극 또는 양극)에 의한 분극 저항(polarization resistance)이 충분히 크기 때문에 pin-hole에 의한 가스의 누출(leak)이 미치는 영향이 상대적으로 작기 때문인 것으로 생각된다. 본 연구에서는 양극의 열처리 온도를 1150°C로 일정하게 하여 단전지를 제조하였다. SEM을 통하여 관찰된 바 양극의 미세구조(Fig. 3(b))는 전해질/양극 계면에서 충분한 삼중점(triple phase boundary)을 제공하기에는 입자의 크기가 작고 전해질과의 충분한 necking이 일어나지 않은 것으로 판단된다. H. Moon 등⁹⁾은 LSM 양극을 1350°C 정도에서 열처리할 때 양극에 의한 분극 저항이 최소화됨을 보고하였다. 양극의 미세구조를 최적화하여 충분히 분극 저항을 줄일 때, 전해질의 영향을 보다 명확하게 파악할 수 있을 것이다.

4. 결 론

YSZ slurry를 제조하여 다공성 NiO-YSZ 음극 기판 위에 spin-coating 하여 공소결함으로써 치밀한 YSZ 전해질 막을 갖는 음극 지지형 SOFC 단전지를 제조하였다. YSZ 전해질 막의 두께는 YSZ slurry의 농도의 영향이 가장 중요하게 영향을 미쳤으며, 코팅횟수에 따라 두께 조절이 가능하였다. 음극기판의 가소결 온도(혹은 미세구조)를 1000-1250°C로 변화시킬 때, 가소결 온도가 1200°C 이상으로 높을 경우 기공율의 감소로 인해 전해질 층의 두께는 감소하였으나, 동일한 코팅조건에 의해 제조된 1000°C 가소결 음극기판 위의 전해질 층 두께(~37 μm)는 1100°C 및 1200°C 가소결 기판 위의 전해질 층(~42 μm)에 비해 오히려 얇았다. 가소결 온도가 각기 다른 음극지지체를 이용하여 단전지를 제조한 결과, 1100°C ≥ 1200°C > 1000°C 가소결 음극기판 순으로 높은 OCV와 출력밀도를 나타내

었다. 치밀한 전해질 층을 얻기 위해서는 음극기판의 기공율 뿐만 아니라 코팅 층에 작용하는 모세관 압력(기공의 크기, 액상의 표면장력), slurry의 점도 등을 고려하여 적합한 증착조건을 사용해야 하며, 기판과 전해질의 소결 수축율을 고려하여 열처리 조건을 결정해야 한다.

REFERENCES

1. S.-G. Kim, S. P. Yoon, S. W. Nam, S.-H. Hyun, and S.-A. Hong, "Fabrication and Characterization of a YSZ/YDC Composite Electrolyte by a Sol-gel Coating Method," *J. Power Sources*, **110** 222 (2002).
2. X. Xu, C. Xia, S. Huang, and D. Peng, "YSZ thin Films Deposited by Spin-coating for IT-SOFCs," *Ceramics International*, **31** 1061-64 (2005).
3. J. Wang, Z. L. X. Huang, K. Chen, N. Ai, J. Hu, and W. Su, "YSZ Films Fabricated by a Spin Smoothing Technique and Its Application in Solid Oxide Fuel Cell," *J. Power Sources*, **163** 957-59 (2007).
4. K. Chen, Z. L. N. Ai, X. Huang, Y. Zhang, X. Ge, X. Xin, X. Chen, and W. Su, "Fabrication and Performance of Anode-supported YSZ Films by Slurry Spin Coating," *Solid State Ionics*, **177** 3455-60 (2007).
5. J. Wang, Z. Lu, K. Chen, X. Huang, N. Ai, J. Hu, Y. Zhang, and W. Su, "Study of Slurry Spin Coating Technique Parameters for the Fabrication of Anode-supported YSZ Films for SOFCs," *J. Power Sources*, **164** 17-23 (2007).
6. M. Asamoto, H. Shirai, H. Yamaura, and H. Yahiro, "Fabrication of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ Dense Film on Perovskite-type Oxide Electrode Substrate," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27** 4229-32 (2007).
7. J. H. Yu, G. W. Park, S. Lee, and S. K. Woo, "Micro-Structural Effects on the Electrical and Mechanical Properties of Ni-YSZ Cermet for SOFC Anode," *J. Power Sources*, **163** 926-32 (2007).
8. J. H. Yu, Y. W. Kim, G. W. Park, D. W. Seo, S. Lee, and S. K. Woo, "Electrical and Mechanical Characteristics of Ni-YSZ Tubular Support Fabricated by Extrusion(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [12] 768-74 (2006).
9. H. Moon, S. D. Kim, S. H. Hyun, and H. S. Kim, "Fabrication of Anode-supported SOFC Single Cells Via Tape-casting of thin tapes and Co-firing(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [12] 788-97 (2006).
10. A. F. M. Leenaards and A. Burggraaf, "The Preparation and Characterization of Alumina Membranes with Ultrafine pores," *J. Colloid Interface Sci.*, **105** 27-40 (1985).
11. D. Jiao and M. M. Sharma, "Mechanism of Cake Buildup in Crossflow Filtration of Colloidal Suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, **162** 454-62 (1994).