

**Electrostatic spray pyrolysis 방법을 이용한 SOFC용 박막 전해질 제조 및 특성화**

박영선, 김준호, 김태윤\*, 문동주\*\*, 홍석인  
고려대학교 화학공학과, 무사시 공업 대학\*, KIST\*\*

**Preparation and characterization of thin film electrolyte for SOFC by electrostatic spray pyrolysis method**

Young-Sun Park, Joonho Kim, Taeyoon Kim\*, DongJu Moon\*\*, Suk-In Hong  
Department of Chemical Engineering, Korea University, Musashi institute of Technology\*,  
KIST\*\*

**서론**

연료전지의 전해질로는 YSZ와 ceria계에 란탄계열을 도핑 시킨 전해질 등이 주로 연구되어 지고 있다. 이중 YSZ(yttria stabilized zirconia)는 높은 산소이온 전도도, 낮은 전자 전달계수, 안정성 등으로 인해 현재 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)의 전해질 물질로 주로 쓰이고 있다. 하지만 충분한 산소이온 전도도를 나타내기 위해서 일반적으로 1000°C 정도 이상의 고온 작동온도를 필요로 한다. 그러나 1000°C 정도의 고온에서는 상호 유사한 열팽창률을 가지는 전지 구성재료의 선정, 전해질과 전극 계면간 상 안정성 확보, 기체 밀봉 등에 어려움이 있다. 그러므로 산소이온의 이동경로를 감소, 즉 전해질의 박막코팅을 통한 전해질의 저항을 감소시켜 전지의 작동온도를 낮춘다면, 위의 문제들을 줄일 수 있어 결국 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 반응물의 물질전달을 원활하게 하기 위해서 다공성 음극을 제조하였고, 이것을 코팅용 기관으로 사용하였다. Electrostatic spray pyrolysis method를 통해 전해질 박막의 두께 및 미세구조를 제어하고 제조되어진 전해질 박막의 특성을 관찰하고 전지로서의 성능을 평가 하였다.

**이론**

Liquid precursor route를 이용하는 방법은 molecular precursor로부터 출발하여, inorganic polycondensation reaction을 거쳐, hydroxide 나 oxide network을 얻는 과정에서 dense한 박막을 제조할 수 있다. 또한 sol-gel process의 solution chemistry에 의해 purity와 uniformity를 조절하기 쉽다는 장점이 있다. Electrostatic spray pyrolysis method는 hot plate 와 노즐 사이에 potential을 걸어 금속염이온을 aerosol 형태로 분사하면서 Droplets의 emission을 일으킬 정도로 충분히 큰 electrical force를 이용하여 aerosol을 substrate에 코팅하는 것이다. 또한 동시에 substrate의 온도 제어를 통해서 aerosol의 용매를 분해시켜 막의 density를 제어하고 결정을 성장시켜 나중에 열처리 시 박막에 나타날 수 있는 crack과 pinhole을 줄일 수 있다. Spray의 생성을 위한 atomizer로서 high voltage를 사용하는 electrostatic atomization technique은 가장 mono-dispersed 하고, fine한 droplets들을 생산할 수 있다. Sprayed 된 방울들은 substrate surface에 이르러서 pyrolytic(endothermic) decomposition을 일으킨다. 여기서 분해에 필요한 열 에너지는 hot substrate가 공급하게 된다.

## 실험

### 1. 음극 디스크 제조

음극 물질은 음극 물질의 준비는 크게 두 단계로 이루어진다. (Fig. 1) 첫 번째 단계는 particle size distribution을 조절하기 위한 과정으로 1400°C(1673K)에서 20시간 동안 열처리 한 후, 체로 걸러서 Coarse YSZ (TZ-8Y, TOSOH Corps.)를 얻었다. 두 번째 단계에서 이 파우더들을 섞고, coarse YSZ 입자들의 crushing을 막기 위해 ball milling을 3시간동안 수행하였다. 준비된 음극 파우더를 몰더에서 대략 20 MPa 의 압력으로 디스크화 한 후, 1400°C(1673K)에서 6시간 동안 소결시켰다.

### 2. Precursor solution 제조

Starting solution은 kanto chemical company의 zirconyl chloride hydrate와 aldrich chemical company의 yttrium nitrate hydrate로부터 준비하였다.  $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ 의 몰비로 맞추고, 증류수를 용매로 하여 precursor solution의 농도를 0.005M으로 맞추었다. 용액은 대기 중에서 12시간 동안 숙성시켰다.

### 3. YSZ막의 제조

Ni-YSZ 위에 YDZ 필름을 Electrostatic spray pyrolysis method를 사용하여 코팅하였다. Precursor solution의 노즐에서 substrate의 거리는 2cm로 고정시켰고, DC voltage는 10kV로 맞추었으며 0.8 ml/min의 feed rate로 30분 동안 코팅을 수행하였다. Deposition동안의 substrate 온도는 400°C, 450°C, 500°C로 컨트롤하였다. (가열 및 냉각률은 3°C/min로 하였다.) Deposition 후 샘플은 결정화를 위해 대기 중에서 900°C에서 2시간동안 열처리를 하였다. (가열 및 냉각률은 2°C/min로 하였다.)

### 4. 분석 방법

필름의 미세구조, 두께, 화학원소의 농도는 scanning electron microscope과 EDX (ZEOL, JSM-5310LV)를 사용하여 분석하였다. 전기적 특성화를 위해 필름의 표면에 얇은 gold층을 sputtered 하였다.

## 결과 및 토론

Figure 2 는 Ni-YSZ 위에 500°C에서 필름을 입히고 900°C에서 열처리 한 YSZ 필름의 XRD패턴을 나타낸다. 다른 온도에서 입힌 필름들도 상대적 intensity를 제외하고 같은 패턴을 나타내었다. 이를 통해 전해질이 cubic fluorite의 구조임을 확인할 수 있었다. EDX 분석(table 1)은 필름 조성(Zr : Y) 이 precursor 용액[  $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$  ]과 실험오차 안에서 일치함을 보여준다. Figure 3은 0.005M의 precursor solution에서 증류수를 용매로 사용하여 서로 다른 온도에서 코팅한 후 900°C에서 2시간 동안 열처리 한 샘플들 표면의 SEM 사진을 보여준다. 400°C에서 코팅한 샘플(a)의 경우 열처리 과정에서 많은 cracking 현상을 나타내었다. 이런 크래킹 현상은 높은 온도에서 코팅한 샘플일수록 적게 나타나는 경향을 나타내었다.

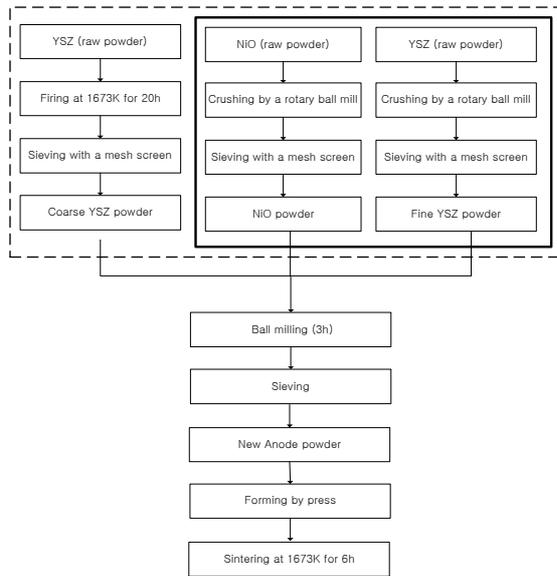


Figure 1. The schematic preparation procedure for the anode disks

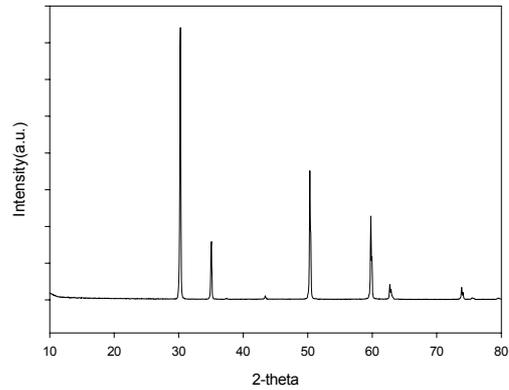
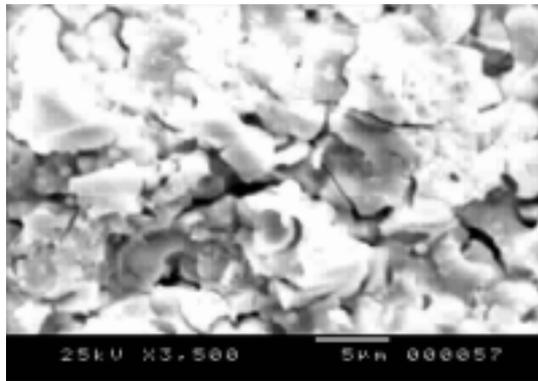
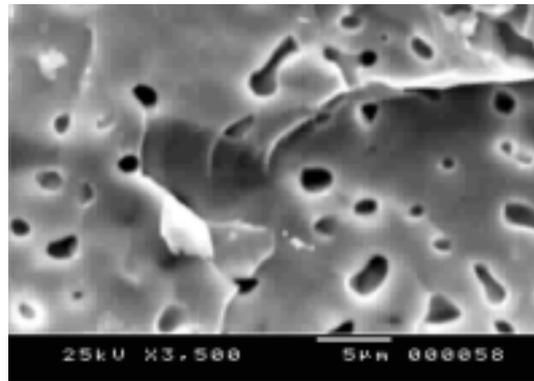


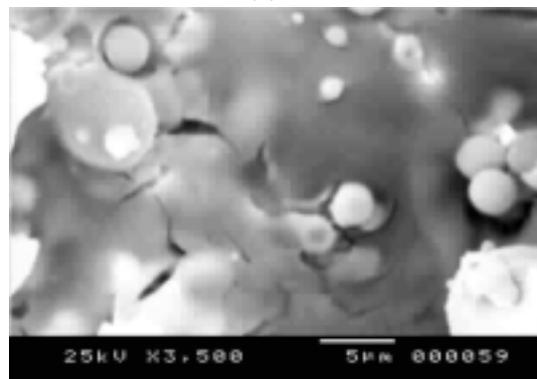
Figure 2. The XRD pattern of a YSZ film deposited at 500°C after annealing at 900°C for 2h.



(a)



(b)



(c)

Figure 3. SEM micrographs of the coated YSZ film on the anode ; (a) surface coated at 450°C (b) surface coated at 450°C (c) surface coated at 500°C ; all disk are sintered at 900°C for 2h after coating.

Table 1. Composition of Ni-YSZ, as Obtained for EDX Analysis

elem/line	P/B	B	F	c	c(100%)	confid. h
Ni K-alpha	4.6	1.06279	1.10270	0.78	1.64	+ - 1.18
Y L-ser	@ 23.4	1.01871	1.01881	7.50	15.83	+ - 5.50 *
Zr L-ser	@126.3	1.02067	1.00576	39.13	82.53	+ -19.98 *
standardless				47.41	100.00	[2s]

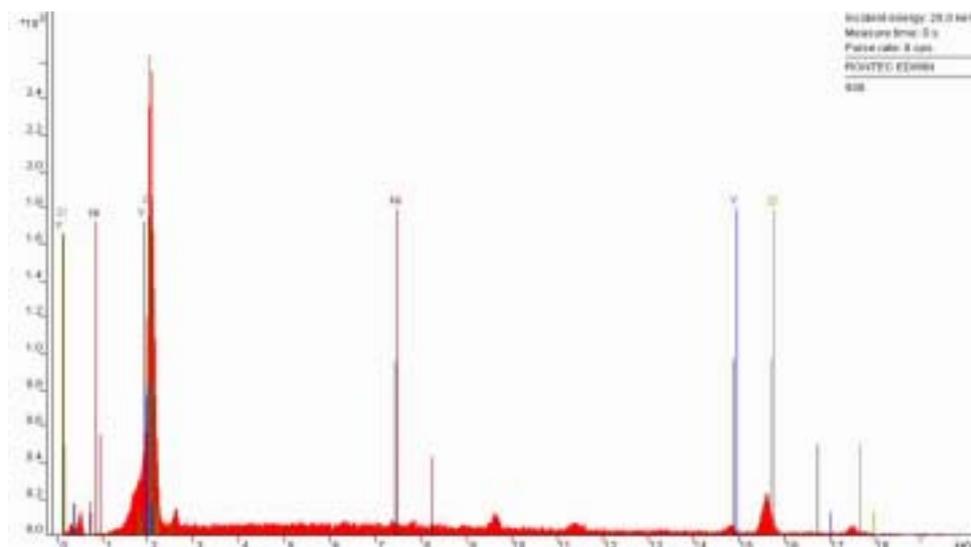


Figure 4. EDX spectrum obtained from surface analysis of Ni-YSZ coated with a thin layer of YSZ (shown in Fig.2c). The electron acceleration voltage used was 25kV.

### 참고문헌

1. Chuunua Chen, Erik M. Kelder, Paul J.J.M. van der Put and Joop Schoonman, "Morphology control of thin LiCoO<sub>2</sub> films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique", *J. Mater. Chem.*, **6**(5) 765-771 (1996)
2. C. H. Chen, K. Nord-Varhaug, and J. Schoonman, "Coating of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) Thin films on Gadolinia-Doped Ceria (GCO) by Electrostatic Spray Deposition (ESD) Technique", *J. Mater. syn. and Pro.*, **4**(3), 189-194 (1996)
3. H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Configurational and electrical behavior of Ni-YSZ cermet with novel microstructure for solid oxide fuel cell anodes", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 641-646 (1997)