

**나노 입자를 이용한 세라믹 연료전지용 고성능
세라믹 전해질막 제조 기술 개발**

Development of fabrication method
for high performance ceramic
electrolyte layer using nano-particles

한국에너지기술연구원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “나노 입자를 이용한 세라믹 연료전지용 고성능 세라믹 전해질막 제조 기술 개발”과제의 보고서로 제출합니다.

2006. 4. 26.

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구원

주관연구책임자 : 송 락 현

연 구 원 : 신 동 열, 정 두 환

” : 백 동 현, 이 병 록

” : 임 탁 형, 김 종 희

” : 손 희 정, 정 동 유

” : 이 혜 중

협동연구기관명 : Imperial college of
Science
Technology and
Medicine

협동연구책임자 : J. A. Kilner

보고서 초록

과제관리번호		해당단계 연구기간	3년	단계 구분	(해당단계) / (총단계)
연구사업명	중 사업명	국제공동연구사업			
	세부사업명				
연구과제명	중 과 제 명	나노 입자를 이용한 세라믹 연료전지용 고성능 세라믹 전해질막 제조 기술 개발			
	세부(단위)과제명				
연구책임자	송 락 현	해당단계 참여연구원수	총 : 10 명 내부 : 6 명 외부 : 4 명	해당단계 연구비	정부: 335,000 천원 기업: 천원 계: 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국에너지기술연구원 신에너지 연구부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 : 영국 상대국연구기관명 : Imperial college of Science Technology and Medicine				
위 탁 연 구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	225
<p>본 연구에서는 슬러리 내 입자크기가 5~30 nm를 가지는 8YSZ 중합 졸 제조 기술을 개발하고 이를 이용한 박막 전해질 제조 공정 개발과 소결온도 저감 기술을 개발하였다. 또한 나노 전해질/전극(공기극) 복합전극을 GNP법을 이용하여 공합성하여 제조하는 기술을 개발하였다. 본 연구를 통해 얻어진 연구결과들을 요약하면 금속 무기 화합물인 질산염으로 8YSZ 중합졸을 합성하였으며, XRF 분석 결과 표준시료 대비 99.2 ± 1%의 성분 및 함량이 일치하는 안정한 8YSZ가 합성되었다. SEM 분석결과 입자크기는 5~30 nm를 가졌다. 졸 공정으로 코팅된 단면을 확인한 결과 1 μm 이하의 졸 코팅층이 관찰됐다. 이와 같이 제조된 전해질막의 소결온도에 따른 가스 투과도를 측정된 결과 1200 °C 이상에서 소결된 졸 코팅막이 2.9 기압 차에서 가스누출이 발생하지 않았다. 또한 소결된 전해질의 800 °C에서 전기면저항은 0.0653 Ω/cm²을 나타내었다. 졸 공정에 의해 제조된 연료극 지지체식 원통형 단전지는 700 ~ 800 °C에서 성능특성을 조사하였으며, 800 °C에서 개회로 전압은 1.05 V 였고, 0.6 V, 1007 mA/cm², 최대 전력밀도 672 mW/cm²의 성능을 나타내었다. 나노 복합전극개발에 있어서 Pechini법과 GNP법을 이용하여 LSM, LSCF를 각각 합성하였다. SEM과 XRD분석 결과 GNP법으로 합성하였을 때가 단일상을 갖는 perovskite구조가 형성되었음을 관찰할 수 있으며 결정상의 정도와 입자의 크기가 나노 크기를 가짐을 알 수 있었다. GNP법을 이용하여 나노 전해질 복합전극을 공합성한 결과 얻어진 LSM과 YSZ입자의 크기는 10-50 nm 이었다. LSM, YSZ를 독립적으로 합성한 경우에 비해 더 작은 입자를 합성할 수 있었으며, 이렇게 제조된 나노 전해질 복합전극의 임피던스를 측정된 결과 기존의 불밀 혼합전극에 비해 분극저항이 크게 감소하였으며, 활성화에너지도 낮은 값을 나타내었다. 이러한 임피던스 거동을 해석한 결과 나노 복합전극의 전기화학적 특성 향상은 charge-transfer반응이 일어나는 three phase boundary(TPB)의 확장에 기인하는 것으로 분석된다. 또한 나노 전해질 복합전극으로 구성된 연료극지지체 단전지를 성능 평가한 결과 기존의 혼합전극에 비해 전지 성능이 크게 증가하였으며, 이것은 임피던스 결과와 일치하였다.</p>					
색 인 어 (각 5개 이상)	한 글	중합졸, 투과도, 전해질, 지지체, 공기극			
	영 어	polymeric sol, permeability, electrolyte, support, cathode			

요 약 문

I. 제 목

나노 입자를 이용한 세라믹 연료전지용 고성능 세라믹 전해질막 제조 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

세라믹 연료전지 기술은 세라믹 연료전지 본체, 연료전처리 시스템, 주변기기 등으로 구성되어 있으며, 본체 기술이 핵심기술에 해당된다. 연료전지 본체는 전해질, 전극, 연결재로 구성되어 있으며, 본체 실용화를 촉진시키기 위해서는 구성 요소의 획기적인 성능 향상을 통한 경제성 확보가 매우 중요하다. 그래서 나노 세라믹 입자를 이용한 고성능 저소결 온도를 갖는 전해질 개발 및 나노입자를 도입한 비표면적을 극대화시킨 전극의 개발은 세라믹 연료전지를 고출력화시킬 수 있으며, 제조공정을 단순화 시켜 기존의 고가 제조공정을 대체할 수 있어 고체산화물 연료전지의 실용화를 촉진시킬 수 있을 것으로 예상된다. 한국에너지기술 연구원에서는 '87년부터 연료전지 기술을 연구하여 왔으며, 세라믹 연료전지의 연구는 기초기술 확보차원에서 현재까지 금속연결재 기술개발, 세라믹 연료전지 열싸이클 특성 연구, 전해질 자립막식 전지 요소 기술 개발 연구, 원통형 세라믹 연료전지 연구를 통한 슬러리 디핑법에 의한 전해질 코팅기반 기술 및 스택제조에 관한 요소기술을 확보한 상태이다.

현재 나노 기술을 통한 고이온 전도성 전해질막의 제조에 필요한 나노세라믹 입자 제조의 국내기술은 매우 열악한 상태이기 때문에 원료 확보에 문제가 발생할 수 있다. 따라서 우선적으로 선진국 기술의 접목을 통한 나노 입자 전해질을 개발하는 기술을 먼저 확보하고 이와 병행하여 나노입자의 원료 합성 공정에 대한 원천 기술을 국산화 시키고자 한다. 이를 위하여 다년간 고이온전도성 세라믹 전해질막의 개발과 나노입자 제조기술을 보유한 영국의 Imperial college of science and medicine의 재료연구부와 공동으로 세라믹 연료전지용 나노 입자 분말 합성 원천 기술 개발, 세라믹 나노 분말 고분산 슬러리 제조 기술 개발, 세라믹 나노 분말을 이용한 고밀도 전해질 코팅막 기반 기술 개발, 나노 전극 및 나노 전해질을 이용한 고성능 세라믹 연료전지 제조 기술 개발, 나노 전극 및 전해질을 이용한 세라믹 연료전지 고성능화(장기운전, 고성능화)

기반의 핵심기술을 개발하고자 한다.

나노입자를 이용한 세라믹 연료전지 전해질막 제조 기술은 고온에서 작동하는 세라믹 연료전지의 작동온도를 낮추어 기존의 고온소재로써의 제한을 받는 문제점을 극복할 수 있을 뿐만 아니라, 전해질막의 소결온도를 낮출 수 있다는 장점이 있다. 그러나 국내의 나노세라믹 입자 제조기술의 매우 열악한 상태이기 때문에 원료 확보에 문제가 발생할 수 있으며, 나노입자를 이용한 전해질 막의 소결 및 소결후의 입자제어, 고분산성을 갖는 나노입자의 슬러리 제조 공정 기술은 필수적으로 해결해야 할 연구과제이다.

고출력, 장기안정성을 갖는 세라믹 연료전지를 개발하려는 선진국에서는 이미 상용화의 시기에 접해있고, 기존의 마이크론 단위의 전해질 입자의 한계성을 극복한 나노입자를 이용한 고전도성 전해질막의 제조기술은 이미 5년전부터 기술 개발이 시작되어, 일부는 실제 전지 제조에 활용하고 있는 상황이다.

현재 국내의 경우, 나노입자의 원료합성 공정에 원천기술부터 세라믹 연료전지로의 응용 및 세라믹 연료전지의 접목기술이 이미 상당한 기술적 진보가 이루어진 선진국에 비하여 뒤떨어져 있다. 따라서 우선적으로 선진국 기술의 접목을 통한 나노입자 전해질 및 전극을 개발하는 기술을 확보함은 물론, 이와 병행하여 나노입자의 원료 합성공정, 전해질막 제조기술 공정에 대한 원천 기술의 국산화기술이 매우 절실하다.

또한 나노입자를 이용한 고이온전도성 전해질막의 제조는 연료전지 이외에도 고이온전도성 전해질 막의 전기화학적 특성, 즉 세라믹 전기화학셀에 전기를 공급하여, CO₂ 또는 H₂O를 고효율로 전기분해하여 고순도 산소가스 및 부산물로 수소 및 CO를 생산할 수 있고, 반대로 산소와 CO 또는 수소를 함유한 가스를 공급할 경우 고효율로 전기를 생산하는 원리를 이용하여 CO₂로 인한 온실가스 저감 효과는 물론 고효율 전기 발전 시스템으로 이용될 수 있는 기술이다. 또한 이러한 기술은 산소센서 및 수소가스를 함유한 센서의 기본 구성체로써 가스 센서로도 활용 가능한 기술이다. 그러나 국내의 경우 나노입자를 이용한 전해질막의 제조기술은 연료전지이외의 여러 가지 응용분야에도 불구하고 아직까지 기술이 낙후된 상황으로 기술 개발이 시급한 상황이다. 따라서 국제공동 연구를 통한 낙후 기술의 선진화가 시급히 필요하며, 국제공동 연구를 함으로써 단기간에 선진수준의 기술을 습득할 수 있을 것으로 예상된다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 2003년부터 3년간의 연구기간으로 수행되었으며, 국내의 소재기술의 부재를 극복하기 위해서 추진되었다. 각국 업무 분장은 기본적으로 한국측은 습식법에 의한 나노 고체 전해질 제조 및 박막 코팅기술, 전해질 소결온도 저감 기술, 나노입자를 이용한 세라믹 전해질막의 전지 적용기술을 중점적으로 수행하고 영국측은 고이온전도성 나노 고체 전해질 입자 제조, 전해질 조성연구, 나노 전해질 이온 이동 메카니즘 규명, 나노 입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조 및 전지 안정화 기술 부분을 중점적으로 수행하였으며, 모든 연구결과는 상호 교류되어 서로 검증을 통해 개발된 기술을 확립하였다. 본연구의 연구기간 동안에 수행된 주요 연구 내용과 연구범위는 다음과 같다.

1차년도에는 나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조기술 개발을 위해서 고분산 나노 슬러리 제조 그리고 나노 전해질막으로 구성된 전지 제조 기반 기술에 대한 실험이 이루어졌다. 2차년도에는 슬러리내 입자 50 nm 이하, 소결온도 1,300 °C 이하, 면저항 0.7 Ωcm^2 이하의 나노입자를 이용한 전해질 막 제조를 목표로 고효율성 나노전극 반응 메카니즘 및 나노 전해질 이온 이동 메카니즘 규명, 소결온도 제어 특성 연구, 나노 고체 전해질 박막 코팅 기술 개발을 수행하였다. 3차년도에는 소결온도 1,200 °C 이하, 면저항 0.5 Ωcm^2 이하의 나노입자를 이용한 전해질 막 제조 및 전지 적용기술 개발하고 이를 적용한 전지성능 1,000 mW/cm²의 단위전지의 제조기술 개발을 목표로 나노 전해질의 이온전도성 극대화 기술, 나노 전극 및 전해질 성능의 극대화 기술, 전지안정화 기술개발 등을 수행하였다.

구분	연구개발 목표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (2003)	나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조 공정 기술 개발	- 나노 전해질막으로 구성된 전지 제조 기반 기술 개발 - 습식법에 의한 나노 고체전해질 제조 원천 기술 개발 - 나노 슬러리 제조공정 개발
	나노입자를 이용한 고체전해질 제조 및 특성평가	- 고이온전도성 나노 고체전해질 입자 제조 공정 개발 - 낮은 과전압과 높은 화학적 안정성을 지닌 새로운 전해질 재료의 개발
2차년도 (2004)	나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조기술 개발 (전기면저항:0.7Ωcm ² 이하, 슬러리내 입자크기:50 nm 이하, 소결온도 1,300℃이하)	- 나노 고체전해질막의 전기전도도 향상 기술 개발 - 전해질 소결온도 저감 기술 개발:미세 조직 제어 및 조성제어 기술 - 고이온 전도성 나노 고체전해질 및 나노 박막 코팅 기술 개발
	나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 특성연구	- 소결온도 제어 특성 연구 - 전해질 조성 연구 - 나노 전해질 이온 이동 메카니즘 규명
3차년도 (2005)	나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조 및 전지적용기술 개발 (전기면저항 : 0.5Ωcm ² 이하, 소결온도 : 1,200℃이하, 전지성능 :1,000mW /cm ²)	- 나노 전해질막을 적용한 전지 성능이 1000mW/cm ² 의 나노 세라믹 연료전지 기술 개발 - 나노전해질의 이온전도성 극대화 기술 개발 - 나노 세라믹 연료전지용 전해질막 소재의 실용화 기술 개발
	나노 전극 및 전해질 성능향상 및 안정화기술 개발	- 나노 전극(전해질촉매혼합체) 및 전해질 성능의 극대화 기술 개발 - 나노입자를 이용한 고성능세라믹 전해질막 제조 및 전지안정화 기술개발

IV. 연구개발 결과

본 연구기간 동안에 얻어진 주요 연구결과는 슬러리 내 입자크기가 5~30 nm를 가지는 8YSZ 중합 졸 제조 기술을 개발하고 이를 이용한 박막 전해질 제조 공정 개발과 소결온도 저감 기술을 개발하였다. 제조된 전해질은 전기 면저항이 800 ℃에서 0.0653 Ω/cm²를 나타냈고 전지성능은 0.6 V, 1007 mA/cm², 최대 전력밀도 672 mW/cm²의 성능을 나타내었다. 또한 나노 전해질/전극(공기극) 복합전극을 Glycine Nitrate Process를 이용하여 공합성하여 제조하는 기술을 개발하였다.

본 연구를 통해 얻어진 연구결과들을 요약하면 다음과 같다.

1) 세라믹 연료전지의 제조 기술의 분석한 결과 현재 세라믹 연료전지의 종류에 관계없이

모든 제조공정이 저가의 습식 제조공정으로 전환하는 연구가 진행되고 있으며, 또한 전해질의 박막화, 전지의 대면적화 공정, 적층기술 개발에 초점을 맞추고 있다. 현재 세라믹 연료전지는 중대형 분야에서 먼저 실용화될 것으로 전망되고 가정용, 이동형 분야에서 먼저 실용화 될 것으로 전망되고 가정용, 이동형 분야가 기술 개발의 여하에 따라 실용화 가능성이 판가름 날 것으로 판단 된다.

- 2) 고성능 박막 전해질 제조 기술을 개발하기 위해, 나노 분산 전해질 졸을 적용하여 우수한 전기화학적 특성을 가지는 치밀한 박막의 전해질 제조 가능성에 관한 연구를 수행하였다. 금속 무기 화합물인 질산염으로 8YSZ 중합졸을 합성하였으며, XRF 분석결과 표준시료 대비 $99.2 \pm 1\%$ 의 성분 및 함량이 일치하는 안정한 8YSZ가 합성되었다. SEM 분석결과 입자크기는 5~30 nm를 나타냈다. 농도, 겔 안정화제, 계면활성제 등, 전해질 막 제조에 미치는 졸 특성의 영향과 코팅 횟수, 덩핑 속도, 열처리 온도, 소결 온도 등 전해질 막 제조에 미치는 코팅 공정 변수의 영향에 관한 실험을 실시하여 졸을 이용한 전해질 제조 공정을 개발하였다. 다공성 연료극 지지체 위에 20 wt.% YSZ를 1회 코팅하여 소결한 슬러리 전해질층 위에 0.7 M 8YSZ 졸을 덩코팅(0.6 mm/sec), 건조(25 °C, 30분), 열처리(600 °C, 1시간) 공정을 10번씩 반복하여 단면을 확인한 결과 1 μm 이하의 졸 코팅층이 관찰됐다. 이와 같이 제조된 전해질막의 소결 온도에 따른 가스 투과도를 측정한 결과 1200 °C 이상에서 소결된 졸 코팅막이 2.9 기압 차에서 가스누출이 발생하지 않았다. 또한 소결된 전해질의 800 °C에서 전기면저항은 0.0653 Ω/cm^2 을 나타내었다.
- 3) 졸 공정에 의해 제조된 연료극 지지체식 원통형 단전지를 사용하여 700 ~ 800°C에서 성능특성을 연구하였으며, 800 °C에서 개회로 전압은 1.05 V 였고, 0.6 V, 1007 mA/cm², 최대 전력밀도 672 mW/cm²의 성능을 나타내었다. 졸 공정으로 전체 전해질 두께를 낮추어 박막의 치밀한 전해질막을 형성함으로써 전기 면저항의 감소로 기존의 전해질 슬러리 공정을 이용한 전지의 성능보다 향상되었으나 원래 목표했던 1,000 mW/cm²에는 미치지 못하였다. 따라서 향후에는 이를 개선하기 위해서는 졸 코팅층의 두께는 약 1 μm 인데 이 이하로 두께를 낮출 경우 치밀한 막의 형성이 어렵고 핀홀 및 크랙이 발생 등의 문제가 발생할 가능성이 크기 때문에 YSZ 슬러리의 wt.%를 낮추어 슬러리 전해질층의 두께를 더 얇게 제조하여 전체 전해질 층의 두께를 낮추는 것에 관한 연구가 진행되어야할 것으로 판단된다. 이와 함께 이번 연구에서 개발된 졸을 이용한 박막 제조 기술에 전도도도가 높은 다른 전해질 소재의 적용 가능성에 대한 연구와 공기극 및 전

류집전 등의 다른 구성요소들의 개선에 관한 연구도 진행되어야 할 것으로 판단된다.

- 4) Pechini법과 GNP법을 이용하여 LSM, LSCF를 각각 합성하였다. 먼저 순수한 LSM과 LSCF상을 얻기 위해 적정 citric acid와 ethylene glycol의 양과 glycine의 조건을 확립하였다. SEM과 XRD분석 결과 GNP법으로 합성하였을 때가 단일상을 갖는 perovskite구조가 형성되었음을 관찰할 수 있으며 결정상의 정도와 입자의 크기가 나노 크기를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 공정은 기존의 혼합 공정에 비해 제조공정을 단순화 하고 또한 나노 전극 분말을 제조할 수 있기 때문에 GNP 공정이 매우 유리한 공정임을 알 수 있었다.
- 5) GNP법을 이용하여 나노전해질 복합전극을 개발하기 위해 LSM-YSZ 복합 나노 전극을 제조하는 공정을 확립하였으며, 이 때 얻어진 LSM과 YSZ입자의 크기는 10-50 nm 이었다. LSM, YSZ를 독립적으로 합성한 경우에 비해, LSM-YSZ화합물을 한번에 동시 합성한 경우, 더 작은 입자를 합성할 수 있었으며, 동시 합성된 나노 복합분말내 각각의 입자는 규칙적으로 분산되어 있었다. 동시합성된 나노 전해질 복합전극의 임피던스를 측정한 결과 기존의 볼밀 혼합전극에 비해 나노 복합전극의 경우 분극저항이 크게 감소하였으며, 또한 활성화에너지도 낮은 값을 나타내었다. 이러한 임피던스 거동을 해석한 결과 나노 복합전극의 전기화학적 특성 향상은 charge-transfer반응이 일어나는 three phase boundary(TPB)의 확장에 기인하는 것으로 분석된다. 또한 나노 전해질 복합전극으로 구성된 연료극지지체 단전지를 성능 평가한 결과 기존의 혼합전극에 비해 전지 성능이 크게 증가하였으며, 이것은 임피던스 결과와 일치하였다.
- 6) 향후에는 나노전해질로 구성된 전해질 코팅막과 나노 복합전극의 내구성 개선에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다. 나노 전해질의 경우 입자크기의 감소 박막화 등으로 인해 기계강도의 감소가 예측되며, 이로 인해 열충격 저항성 감소가 발생할 수 있기 때문에 이러한 강도 개선이 필요할 것을 판단되며, 또한 전극에 사용되는 나노 전해질의 경우 소결성의 증가로 입자가 성장이 예상되며. 연료전지를 장시간 사용함에 따른 입자의 성장 속도 증가는 전지성능 손실을 초래할 수 있고 또한 전극내 기공도 변화로 인한 균열 발생 등 예측할 수 없는 현상들이 발생 할 수 있기 때문에 나노 입자의 내구성 평가 및 향상은 반드시 수행되어야 할 과제로 판단된다.

본 과제를 수행하면서 얻어진 학회발표, 특허 및 발표논문은 다음과 같다.

1. 공소결법에 의해 제조된 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지 성능 특성, 송락현,

- Krean Journal of Materials Research (한국재료학회지), 13(3), (2003).
(Korean).
2. 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 성능특성, 송락현, 송근숙, Krean Journal of Materials Research (한국재료학회지), 14(5), (2004). (Korean).
 3. 졸-겔법을 이용한 고체산화물연료전지의 전해질 박막 제조 및 가스 투과도, 손희 정, 이해종, 임탁형, 송락현, 백동현, 신동열, 현상훈, John Kilner, Journal of the Korean Ceramic Society(한국세라믹학회지), 42(12), pp. 827-832, (2005). (Korean).
 4. 마이크로 SOFC 기술, 송락현, 나이스(화학공학기술정보지), 22(4), 478-483, (2003).
 5. Co-synthesis of Nanosized LSM-YSZ Composites with Enhanced Electrochemical Property, Jung-Hyun Kim, Rak-Huun Song, Jong-hee Kim, Tak-Hyoung Lim, Dong Ryul Shin and Yang-Kook Sun, Journal of Power Sources, submitted. (English)
 6. Fabrication of thin ceramic electrolyte for solid oxide fuel cell using sol-gel method, Hye-Jong Lee, Hui-Jeong Son, Tak-Hyoung Lim, Rak-Hyun Song, John Kilner, Journal of Electroceramics, submitted. (English)
 7. 소형 고체산화물 연료전지 급속발전 시스템, 손희정, 김종희, 류성남, 유승호, 신동원, 이길용, 김성현, 백동현, 정두환, 신동열, 송락현, Proceedings of Fuel Cells Symposium 2003 in Korea, June 18, 2003, The Korean Electrochemical Society, pp.139-144, (2003).
 8. 마이크로 튜브 및 나노 입자를 이용한 급속기동용 SOFC, 송락현, 손희정, 신동원, 김종희, 백동현, 정두환, 신동열, Autumn Meeting of the Korean Electrochemical Society, October 10-11, 2003, 서울시립대학교, pp.11, (2003).
 9. Fabrication and Performance Characteristics of Anode-supported micro tube SOFC with nano YSZ coating layer, Dong-Won Shin, Jong-Hee Kim, Dong-Hyun Peck, Doo-Hwan Jung, Dong-Ryul Shin, Rak-Hyun Song, Proceeding of 9th Asian Conference on Solid State Ionics; Posters, June 6-11 2004, Seoul Korea, Solid State Ionics, (2004). (English)
 10. 졸-겔법을 이용한 8YSZ 전해질 박막에 대한 특성 평가, 이해종, 손희정, 임탁형, 송락현, Spring Meeting of the Korean Electrochemical Society, April 8-9, 2005, 전남대학

교, pp.135, (2005).

11. Fabrication of thin ceramic electrolyte for solid oxide fuel cell using sol coating, Hye-Jong Lee, Hui-Jeong Son, Tak-Hyoung Lim, Rak-Hyun Song, Proceedings of International Conference on Electroceramics 2005; Posters, June 12-16 2005, Seoul Korea, pp.323-324, (2005). (English)
12. 연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지 스택과 그 제조 방법, 송락현, 신동열, 김종희, 국내특허 등록 제 0538555 호, 2005년 12월 16일(한국)
13. 졸겔공정을 이용한 고체산화물 연료전지용 박막전해질 제조공정(Fabrication method of thin film electrolyte for solid oxide fuel cell), 출원중.
14. GNP법에 의한 고체산화물 연료전지용 나노복합전극 제조공정(Fabrication method of nano composite electrode for solid oxide fuel cell), 출원중.

구분	연구목표	연구결과
1차년도 (2003)	1. 나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조 공정 기술 개발	중합 졸을 이용한 세라믹 전해질 막 제조 공정 기술 개발
	2. 나노 슬러리 제조 공정 개발	8YSZ 나노 분산 중합 졸 제조 공정 개발
	3. 습식법에 의한 나노 고체전해질 제조 원천 기술 개발	습식법에 의한 8YSZ 나노 분산 졸의 박막 제조 기술 개발
	4. 나노 입자를 가지는 고성능 전극제조 기술 개발	GNP를 이용한 나노 사이즈 전극(공기극) 제조 기술 개발 (LSM, YSZ = 10-50 nm)
2차년도 (2004)	1. 세라믹 전해질막 전기면저항 감소기술 : $0.7\Omega\text{cm}^2$ 이하	전기 면저항 $0.7\Omega\text{cm}^2$ 이하 달성
	2. 슬러리내 입자크기 : 50nm 이하	5~30nm 입자크기를 가지는 졸 제조
	3. 전해질 소결온도 저감 기술 개발 (1,300°C 이하로 제어)	전해질 소결온도 1,300°C 이하로 제어
3차년도 (2005)	1. 세라믹 전해질막 전기 면저항 감소 기술($0.5\Omega\text{cm}^2$ 이하, 소결온도 1,200°C이하로 제어)	전기 면저항 $0.0653\Omega\text{cm}^2$ 달성, 소결온도 1,200°C이하로 제어
	2. 전지 적용기술개발 (전지성능 : $1000\text{mW}/\text{cm}^2$)	전지성능 $672\text{ mW}/\text{cm}^2$

V. 연구개발 결과의 활용

본 연구에서 개발한 기술을 고체산화물 연료전지 개발의 핵심 기초기술로 활용할 예정이며, 이 기술을 기반으로 단위전지의 성능을 향상시켜 kW급 스택 기술을 개발하고 나아가 대용량의 스택 기술 개발에 적용할 예정이다. 이것은 고체산화물 연료전지 기술 개발의 활성화에 기여하여 실용화를 촉진시키는 계기로 작용할 것으로 생각된다.

Summary

I. Title

Development of fabrication method for high performance ceramic electrolyte layer using nano-particles

II. Objectives and Necessity

Solid oxide fuel cell (SOFC) is composed of three part of stack, fuel pre-treatment system and balance of product (BOP), and the core technology lies in the development of SOFC stack. SOFC stack is composed of electrode, electrolyte and interconnter. In order to commercialize the SOFC system, it is very important to remarkably enhance the performance of stack component. Therefore, since the development of high performance low temperature electrolyte make it possible to increase the powder density of SOFC stack, we developed fabrication method for high performance ceramic electrolyte layer using nano-particles.

At present, because the technology level of nano-powder fabrication in Korea is very low, we have first received an advanced powder fabrication method from advanced countries, and also we developed source technology for powder synthesis. For this purpose, we have carried out collaborative research with Imperial college of science and medicine in UK on the development of nano-powder synthesis techique, high dispersion nano-powder slurry, high density electrolyte coating layer using nano-powder, fabrication method for SOFC using nano-electrode and nano-electrolyte, and high performance (long-term stability, high power) SOFC stack.

II. Contents and Scope

	Content of the Development	Scope of the Development
1st year (2003)	Development of fabrication process for high performance ceramic electrolyte layer	<ul style="list-style-type: none"> - Development of fundamental technology for unit cell construction using nano-electrolyte - Development of fundamental technology for nano-solid electrolyte using wet-process - Development of fabrication process for nano-slurry
	Fabrication and characterization of solid electrolyte using nano-particles	<ul style="list-style-type: none"> - Development of fabrication process for nano-solid electrolyte with high ionic conductivity - Development of new electrolyte materials having low polarization resistance and high chemical stability
2nd year (2004)	Development of fabrication process for high performance ceramic electrolyte layer (specific area resistance : below $0.7\Omega\text{cm}^2$, particle size within slurry: below 50 nm, sintering temperature: below $1,300^\circ\text{C}$)	<ul style="list-style-type: none"> - Development of enhancement technology for electric conductivity of solid electrolyte - Development of reducing sintering temperature: control of microstructure and composition - Development of coating technology for nano-electrolyte and thin film with high ionic conductivity
	Characterization of ceramic electrolyte layer using nano-powder	<ul style="list-style-type: none"> - Research on control of sintering temperature - Research on electrolyte composition - Elucidation of transport mechanism of ion within nano-electrolyte
3rd year (2005)	Development of fabrication process for high performance ceramic electrolyte, and application to unit fuel cell (specific area resistance : below $0.5\Omega\text{cm}^2$, sintering temperature: below $1,200^\circ\text{C}$, cell performance: $1,000\text{mW}/\text{cm}^2$)	<ul style="list-style-type: none"> - Development of SOFC system using nano-electrolyte layer having power density of $1000\text{mW}/\text{cm}^2$ - Development of enhancing technology for ionic conductivity of nano-electrolyte - Development of commercialization technology for electrolyte materials used at nano-SOFC
	Development of enhancement and stabilization technology for nano-electrode and electrolyte	<ul style="list-style-type: none"> - Development of enhancing technology for nano-electrode (composite of electrolyte and catalyst) and nano-electrolyte - Development of fabrication of electrolyte layer and stabilization of SOFC cell

IV. Results

- 1) Development of the fabrication technology for high performance thin film and dense electrolyte which has high electrochemical properties by applying nano dispersion electrolyte sol.
 - * Synthesis of 8YSZ sol by metal inorganic compound (nitrate)
 - * Measurement of particle size (5~30 nm) by the SEM analysis
 - * Analysis and optimization of synthesis parameter such as concentration (0.7 M), gel additive, surfactants, number of coating (10 times), dipping rate (0.6 mm/sec), dry condition (25 °C, 30min.), thermal treatment temperature (600 °C, 1hour), sintering temperature
 - * No gas leakage of sol coated electrolyte at different pressure with 2.9 bar
 - * Specific area resistance of 0.0653 Ω/cm^2 at 800 °C
- 2) Performance evaluation of anode support cylindrical single cell at 700 ~ 800°C
 - * OCV : 1.05V at 800 °C
 - * Performance : maximum power density : 672 mW/cm^2 at 0.6 V and 1007 mA/cm^2 ,
- 3) Synthesis of LSM and LSCF powder by Pechini method and GNP
 - * Analysis of crystal structure of LSM and LSCF powder by SEM and XRD pattern
- 4) Development of the fabrication process for LSM-YSZ composite nano electrode by GNP (size of main YSZ particle : 10-50 nm)
 - * Analysis of the impedance spectra of nano electrolyte composite electrode : decreased polarization resistance and activation energy

V. Application Plan

- * Application of the core and basic technology for the development of solid oxide fuel cell

- * Performance enhancement of SOFC single cell and development of MW class SOFC stack
- * Promotion of the commercialization and application for SOFC technology

Contents

Chapter 1. Introduction	31
Session 1. Objectives and necessity of this reserch work	31
Session 2. Contents and scope of this project	33
Chapter 2. Theoretical background of Solide oxide fuel cell and Thin film electrolyte	35
Session 1. Principles and characteristics of solide oxide fuel cell	35
1. Principles of operation	35
2. Performance and characteristics	39
Session 2. Ceramic electrolyte for fuel cell	43
1. Requirements of ceramic electrolyte	43
2. Materials for electrolyte	44
a. zirconia electrolyte	44
b. ceria electrolyte	48
c. bismuth electrolyte	55
Session 3. Fabrication of thin film ceramic electrolyte	59
1. Characteristics of thin film ceramic electrolyte	59
2. Fabrication of ceramic using sol-gel method	63
3. Diping coating method by wet process using sol-gel method	67
Session 4. Materials for cathode	70
1. Requirements of Cathode	70
2. Materials for cathode	71
a. single phase	71
b. Mixed conductor	76
c. Composite	77

Chapter 3. Development of Fabrication method for nano electrolyte of

Solide oxide fuel cell	85
Session 1. Fabrication of ceramic electrolyte	85
1. Fabrication of particulate sol	85
a. Fabrication of stabilized Zirconia sol using organo-metallic compound	85
b. Analysis of synthesized YSZ particulate sol	86
c. Fabrication of stabilized Zirconia sol using organo-metallic compound	93
2. Fabrication of polymeric sol	93
a. Fabrication of stabilized Zirconia sol using organo-metallic compound	93
b. Analysis of synthesized YSZ polymeric sol	94
Session 2. Fabrication of ceramic electrolyte thin film using sol process	100
1. Fabrication of anode support	100
2. Coating of electrolyte slurry	104
3. Effect of sol rheology for coating ceramic electrolyte	106
a. effect of concentration	106
b. effect of gel stabilizer	108
c. effect of electrolyte surface with add surfactant	111
4. Factor of coating process for producing ceramic electrolyte	114
a. effect of dipping speed	114
b. effect of coating times	119
c. effect of heat treatment	124
1) effect of temperature of heat treatment	127
2) effect of coating times	130
e. Effect of sintering temperature	132

Chapter 4. Development of fabrication method for nano-scale electrolyte/

electrode(cathode) composite electrode	137
Session 1. Synthesis method of nano-size powder	137
1. Synthesis of Powder unsing Glycine Nitrate Process	137
a. complex reaction	137

b. combustion reaction	140
2. Synthesis of Powder using Pechini method	143
a. selection of chelate and complex reaction	145
b. Limitation of Pechini method	146
c. Synthesis of oxide using Pechini method	147
Session 2. Fabrication and characteristics of nano-size electrode(cathode)	149
1. Fabrication and characteristics of LSM powder	149
a. Fabrication using Pechini method	149
b. Fabrication using Glycine Nitrate Process	149
c. Characteristics of powder	150
2. Fabrication and characteristics of LSCF powder	161
a. Fabrication using Pechini method	161
b. Fabrication using Glycine Nitrate Process	161
c. Characteristics of powder	161
3. Fabrication and characteristics of LSM/YSZ composite powder	170
a. Fabrication using Glycine Nitrate Process	170
b. Characteristics of powder	173
Chapter 5. Characterization of ceramic fuel cell	194
Session 1. Characterization of ceramic fuel cell using sol-method	194
1. Fabrication of single cell	194
2. Performance of electrolyte and single cell	203
a. Areal Specific Resistance	203
b. test of single cell	206
Session 2. Characterization of ceramic fuel cell with nano electrolyte and composite air electrode	210
1. Fabrication of single cell and characterization of coin cell	210
2. Performance of single cell	213

Chapter 6. Conclusion	215
Chapter 7. Achievements and external contribution	218
Chapter 8. Application Plan	220
Reference	221

목 차

제 1 장 서 론	31
제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성	31
제 2 절 연구 내용 및 범위	33
제 2 장 고체산화물 연료전지 및 박막 전해질의 이론적 배경	35
제 1 절 고체산화물 연료전지의 원리 및 특성	35
1. 작동원리	35
2. 성능 및 특징	39
제 2 절 연료전지용 세라믹 전해질	43
1. 세라믹 전해질 요구조건	43
2. 전해질 재료	44
가. 지르코니아계 전해질	44
나. 세리아계 전해질	48
다. 비스무스계 전해질	55
제 3 절 세라믹 전해질 박막 제조	59
1. 세라믹 전해질 박막 특성	59
2. 졸-겔을 이용한 세라믹 제조	63
3. 졸-겔을 이용한 습식 dip 코팅법	67
제 4 절 연료전지용 공기극 재료	70
1. 공기극의 요구조건	70
2. 공기극 재료	71
가. 단일물질	71
나. 혼합전도체	76
다. 복합체	77

제 3 장 고체산화물 연료전지의 나노 전해질 제조 기술 개발	85
제 1 절 세라믹 전해질 졸 제조	85
1. 입자 졸 제조	85
가. 금속유기화합물을 이용한 안정화 지르코니아 졸 제조	85
나. 합성된 YSZ 입자 졸 분석	86
다. 무기금속화합물을 이용한 안정한 지르코니아 졸 제조	93
2. 중합 졸 제조	93
가. 금속무기화합물을 이용한 안정화 지르코니아 졸 제조	93
나. 합성된 YSZ 중합 졸 분석	94
제 2 절 졸 공정에 의한 세라믹 전해질 박막제조	100
1. 연료극 지지체 제조	100
2. 졸 코팅을 위한 슬러리 전해질 코팅	104
3. 세라믹 전해질 막 제조에 미치는 졸 특성의 영향	106
가. 농도의 효과	106
나. 겔 안정화제의 효과	108
다. 계면활성제 첨가에 대한 전해질 표면에 미치는 효과	111
4. 세라믹 전해질 막 제조에 미치는 코팅 공정 변수의 영향	114
가. 덩핑 속도의 효과	114
나. 코팅 횟수의 효과	119
다. 열처리의 효과	124
1) 열처리 온도의 효과	127
2) 코팅 공정 횟수의 효과	130
라. 소결온도의 효과	132
제 4 장 나노 전해질/전극(공기극) 복합 전극 제조 기술 개발	137
제 1 절 나노입자를 가지는 분말의 합성법	137
1. Glycine Nitrate Process를 이용한 분말의 합성	137
가. 착물형성 반응	137

나. 발화반응	140
2. Pechini 법을 이용한 분말의 합성	143
가. 킬레이트 시약의 선택과 착물형성	145
나. Pechini 법의 한계	146
다. Pechini 법을 이용한 산화물의 합성	147
제 2 절 나노 전극(공기극) 분말의 제조 및 합성법에 따른 특성	149
1. LSM 분말의 제조 및 특성	149
가. Pechini 법을 이용한 제조	149
나. Glycine Nitrate Process을 이용한 제조	149
다. 합성법에 따른 분말의 특성	150
2. LSCF 분말의 제조 및 특성	161
가. Pechini 법을 이용한 제조	161
나. Glycine Nitrate Process을 이용한 제조	161
다. 합성법에 따른 분말의 특성	161
3. LSM/YSZ compsite 분말의 제조 및 특성	170
가. Glycine Nitrate Process을 이용한 제조	170
나. 분말의 특성	173
제 5 장 세라믹 연료전지의 특성 평가	194
제 1 절 졸 공정을 적용한 세라믹 연료전지의 특성평가	194
1. 단전지의 제조	194
2. 전해질 및 전지 성능 평가	203
가. 전기면저항(Areal Specific Resistance)	203
나. 성능측정	206
제 2 절 나노 전해질/공기극 복합전극을 갖는 세라믹 연료 전지의 특성 평가	210
1. 단전지의 제조 및 코인셀 성능 평가	210
2. 전지 성능 특성	213

제 6 장 결 론	215
제 7 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도	218
제 8 장 연구개발 결과의 활용 계획	220
참 고 문 헌	221

표 차 례

<표 4-1> Pechini 공정을 이용한 산화물 제조예	146
---------------------------------------	-----

그림 차례

[그림 2-1] 고체산화물연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell) 작동 원리	36
[그림 2-2] 연료전지의 전형적인 분극거동	42
[그림 2-3] 전도도에서 최대를 보이는 다양한 지르코니아 고용체 농도에 따른 전도도변화	46
[그림 2-4] 1000℃에서 산소분압에 따른 CaO과 Y ₂ O ₃ 가 도핑된 지르코니아의 전기 전도도 ..	47
[그림 2-5] 온도와 도펀트 함량에 따른 La ₂ O ₃ -doped CeO ₂ 의 산소이온 전이수	50
[그림 2-6] 산소 분압에 따른 doped CeO ₂ 의 전도도	51
[그림 2-7] doped CeO ₂ compounds의 이온 전도도의 Arrhenius plots	52
[그림 2-8] doped CeO ₂ 의 전해질과 이온 domain boundary	54
[그림 2-9] 온도에 따른 Bi ₂ O ₃ 의 전기 전도도(○ : PO ₂ =2.6×10 ⁻⁴ atm(가열시), ● : PO ₂ =2.6×10 ⁻⁴ atm(냉각시), △ : PO ₂ =0.21 atm(가열시).	56
[그림 2-10] 소결된 Bi ₂ O ₃ 를 함유하는 다양한 종류의 다른 산화물들의 공기중에서 전기 전도도(1. (Bi ₂ O ₃) _{0.9} (La ₂ O ₃) _{0.1} , 2. (Bi ₂ O ₃) _{0.7} (La ₂ O ₃) _{0.3} , 3. (Bi ₂ O ₃) _{0.8} (CaO) _{0.2} , 4. (Bi ₂ O ₃) _{0.6} (CaO) _{0.4} , 5. (Bi ₂ O ₃) _{0.6} (CdO) _{0.4})	57
[그림 2-11] 다양한 조성에 관한 공기 중에서 (Bi ₂ O ₃) _{1-x} (Y ₂ O ₃) _x 의 산화물 이온 전도도	58
[그림 2-12] 주요 전해질의 이온 전도도 비교 ; PAFC에서 phosphoric acid, PEFC에서 nafion MCFC에서 mixed carbonate, SOFC에서 yttria stabilized zirconia	61
[그림 2-13] a) YSZ(8% Y ₂ O ₃ doped ZrO ₂), GDC(20% Gd _{0.15} doped CeO ₂), and LSGM(La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{2.85})의 이온, 전자 그리고 홀 전도도, b) finite 이온 전도도(줄 손실)로 인한 효율 손실와 두께와 전류밀도의 logarithmic product에 따른 non-zero 전자전도도 c) 두께와 전류밀도의 product에 따른 효율 손실 d) 온도에 따른 정해진 두께에서 효율손실	62
[그림 2-14] 줄궤 공정도	64
[그림 2-15] a) 용매 기화와 계속되는 축합 반응에 의해 수반된 탈수의 결과로써 구조적 성장의 연속 단계를 나타내는, 정상상태 딥코팅 공정의 모식도 b) 딥 코팅 동안 흐름 패턴(유선)의 세부도. δ는 경계 층, 그리고 h는 유체 막의 두께, S는 stagnation point	69

[그림 2-16] $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 조성에 따른 전기전도도	72
[그림 2-17] 다른 온도에서 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 과 YSZ로부터 형성된 반응 생성물을 나타내는 도표	73
[그림 2-18] 다양한 온도에서 산소분압에 따른 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 전기 전도도	75
[그림 2-19] (a) at 1100 °C에서 소성된 순수 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 전극에 대한 1000 °C 공기 중에서 complex impedance에서 시간변화 (b) YSZ 분말을 첨가한 복합전극에 대한 공기극 분극 곡선에서 시간변화	79
[그림 2-20] 연구된 모든 시표에 대한 R_p	80
[그림 2-21] 공기극 두께에 따른 공기극의 분극	81
[그림 2-22] (a) 이차상 $\text{MnO}_{1.5}$ 의 vol.%에 따른 900 °C에서 전체 σ_t , 이온 σ_i 그리고 홀 or 전도도 값, (b) YSZ-NiO 농도의 전체 전기 전도도, 이온, 혼합 그리고 전자 영역은 전이수 측정으로부터 결정되어져 표시된다	83
[그림 2-23] 900 °C에서 측정된 다양한 NiO 함량의 복합전극들의 공기극 과전압 대 전류밀도	84
[그림 3-1] Alkoxide 전구체를 이용한 졸 제조 공정도	88
[그림 3-2] 각 농도에서 생기는 입자	89
[그림 3-3] 농도에 따른 입자 SEM	90
[그림 3-4] 착화제의 영향	91
[그림 3-5] 합성된 YSZ 입자 졸의 XRD patterns	92
[그림 3-6] 무기금속화합물을 이용한 졸의 제조 공정	96
[그림 3-7] YSZ 중합졸	97
[그림 3-8] 8YSZ xerogel의 TG/DTA 곡선	98
[그림 3-9] 다양한 하소온도에서 8YSZ xerogel의 XRD pattern	99
[그림 3-10] 연료극 디스크 제작 몰드와 프레스	101
[그림 3-11] 연료극 분말 제조 공정	102
[그림 3-12] NiO-YSZ 슬러리 제조 공정	103
[그림 3-13] 전해질 제조 공정	105
[그림 3-14] 농도의 효과	107

[그림 3-15] DMA 첨가의 효과	109
[그림 3-16] DMA 1 wt% 첨가의 효과	110
[그림 3-17] 계면활성제를 첨가하여 졸 코팅 전해질 층의 표면 단면 사진	112
[그림 3-18] 계면활성제 첨가한 디스크의 가스누출시험	113
[그림 3-19] 딥 코팅 장치	115
[그림 3-20] 코팅속도에 따른 디스크 사진	116
[그림 3-21] 딥 코팅 속도에 따른 SEM 사진	117
[그림 3-22] 딥 코팅 속도에 따른 가스누출시험	118
[그림 3-23] 코팅 횟수에 따른 디스크 사진	120
[그림 3-24] 졸 코팅 횟수에 따른 전해질의 표면 SEM 사진	121
[그림 3-25] 가스누출 시험 장치	122
[그림 3-26] 코팅 횟수에 따른 가스누출시험	123
[그림 3-27] 졸을 이용한 전해질 박막 제조 공정	125
[그림 3-28] 코팅 공정에 따른 SEM 사진	
(a) 슬러리 코팅층(1400℃, 5hr, 표면) (b) 슬러리 코팅층(1400℃, 5hr, 단면)	
(c) 졸 코팅층(코팅 공정 후, 표면) (d) 졸 코팅층(코팅 공정 후, 단면)	
(e) 전해질 층(1400℃, 5hr, 표면) (f) 전해질 층(1400℃, 5hr, 단면)	126
[그림 3-29] 코팅 공정 중 열처리 온도에 따른 SEM 사진	128
[그림 3-30] 코팅 공정 중 열처리 온도에 따른 가스누출시험	129
[그림 3-31] 코팅 공정 횟수에 따른 가스누출시험	
(a) 졸 공정에 의해 코팅된 전해질과 코팅되지 않은 전해질과의 가스 투과도 비교	
(b) 졸 공정에 의해 코팅된 전해질의 가스 투과도	131
[그림 3-32] 소결온도에 따른 전해질 표면 SEM 사진	
(a) 1100 ℃ (b) 1200 ℃ (c)1300 ℃ (d)1400 ℃	133
[그림 3-33] 소결온도에 따른 전해질 단면	
(a) 1100 ℃ (b) 1200 ℃ (c)1300 ℃ (d)1400 ℃	134
[그림 3-34] 소결 온도에 따른 가스누출시험	135
[그림 3-35] 소결 온도에 따른 가스누출시험	136

[그림 4-1] 수용액 상태에서 존재하는 금속-glycine 착물형태	
(a) carboxylate group에 의한 착물 (b) amine group에 의한 착물	139
[그림 4-2] glycine-nitrate 전구체 용액의 수분함량에 따른 끓는점 변화	141
[그림 4-3] 전형적인 glycine nitrate process의 공정 사진	142
[그림 4-4] 금속이온, citric acid, polyol간의 응축반응에 대한 개도 : pechini 공정에서 초기 형태	144
[그림 4-5] Pechini 공정으로 제조된 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 분말의 TEM micrographs (소성온도 (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, and (d) 800 °C.)	148
[그림 4-6] Metal nitrate : each polymeric precursor (CA/EG=1) = 1:0.5 의 비율로 pechini법으로 합성한 LSM의 XRD data	151
[그림 4-7] 800°C에서 하소된 pechini법으로 합성한 LSM 분말	152
[그림 4-8] 하소 온도에 따른 LSM 분말의 SEM 사진	153
[그림 4-9] Metal nitrate : each polymeric precursor (CA/EG=1) = 1:1 비율로 pechini 법으로 합성한 LSM의 XRD data	154
[그림 4-10] Metal nitrate : each polymeric precursor (CA/EG=1) = 1:1 비율로 합성한 LSM분말의 온도에 따른 SEM 사진	155
[그림 4-11] GNP법으로 합성한 LSM의 XRD pattern	156
[그림 4-12] GNP법으로 합성한 LSM 분말의 다양한 하소 온도에 따른 XRD data	157
[그림 4-13] LSM precursor의 SEM 사진	158
[그림 4-14] 분말 상태과 pellet제조된 LSM의 700°C에서 하소 SEM 사진	159
[그림 4-15] 800°C에서 5시간 하소한 분말의 grinding전 후 비교 SEM images	160
[그림 4-16] citric acid와 ethylene glycol을 1:1의 동 몰비로 pechini 공정으로 제조한 분말의 다양한 하소온도에 따른 XRD Pattern	162
[그림 4-17] citric acid와 ethylene glycol을 1:1의 동 몰비로 pechini 공정으로 제조한 분말의 다양한 하소온도에 따른 SEM 사진	163
[그림 4-18] GNP합성시 발화순간의 온도를 실시간으로 측정된 결과	165
[그림 4-19] GNP에 의해 제조된 분말의 전구체의 XRD Pattern	166
[그림 4-20] GNP법으로 합성된 분말의 SEM사진	167

[그림 4-21] GNP 법으로 합성된 LSFC분말의 하소 온도에 따른 XRD Pattern	168
[그림 4-22] GNP 법으로 합성된 LSFC분말의 하소 온도에 따른 SEM images	169
[그림 4-23] GNP법 모식도	172
[그림 4-24] LSM-YSZ화합물의 macro-size관찰	175
[그림 4-25] LSM-YSZ분말의 XRD pattern	176
[그림 4-26] LSM-YSZ분말의 하소온도에 따른 XRD pattern	177
[그림 4-27] Precursor의 SEM images	178
[그림 4-28] 800℃에서 하소한 분말의 SEM images	179
[그림 4-29] 1000℃에서 하소한 분말의 SEM images	180
[그림 4-30] 1100℃에서 하소한 분말의 SEM images	181
[그림 4-31] 1200℃에서 하소한 분말의 SEM images	182
[그림 4-32] GNP precursors (LSM, YSZ, LSM-YSZ Comp.)의 TGA data	183
[그림 4-33] co-synthesized LSM-YSZ composite의 격자상수 값	184
[그림 4-34] co-synthesized LSM-YSZ와 LSM, YSZ 분말의 온도에 따른 결정립 크기	185
[그림 4-35] backscatter electron image	187
[그림 4-36] EDS mapping으로 관찰한 LSM-YSZ	188
[그림 4-37] 임피던스 측정 모식도	189
[그림 4-38] Co-synthesized LSM-YSZ composite(a), ball-milled LSM-YSZ 임피던스	190
[그림 4-39] 스크린 프린팅 cell의 단면 SEM images	191
[그림 4-40] 온도에 대한 전도도	193
[그림 5-1] 압출용 페이스트 제조용 혼련기	197
[그림 5-2] 연료극 지지체관 제조용 압출기	198
[그림 5-3] 제조공정에 따른 연료극 지지체관의 사진 (a) 연료극 지지체관 (b) 전해질 (c) 공기극	199
[그림 5-4] 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지	200
[그림 5-5] 단전지 시험을 위한 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지	201
[그림 5-6] 단전지 시험을 위해 설치된 모습	202
[그림 5-7] 전기 면저항 측정	204

[그림 5-8] 전해질의 온도별 전기 면저항(Areal specific resistance)	205
[그림 5-9] 온도 별 성능 곡선	207
[그림 5-10] 졸코팅법을 적용한 단위전지의 교류임피던스 저항 측정	208
[그림 5-11] 제조된 단위전지의 단면 SEM 분석	209
[그림 5-12] coin cell test 모식도	212
[그림 5-13] coin-cell 의 800℃에서의 electrochemical performance	214

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

지구의 온난화, 환경오염 문제에 대처하기 위한 기후변화 협약과, 경제발전에 따른 전력 수요의 증대, 에너지 가격 상승 및 수급 불안정 등 에너지 문제에 대응하고, 지속적인 경제 발전을 위해서는 고효율 저공해 청정 발전기술인 연료전지 발전기술의 개발이 필연적이다. 대형 발전용 연료전지 기술로는 세라믹 연료전지(SOFC)와 같은 고온형 연료전지 기술의 개발이 선진국에서 경쟁적으로 개발되고 있으며, 2010년 이후 상용화되면 큰 부가가치가 예상되므로 이에 대비한 기술개발이 필요하다.

연료전지 기술이 차세대 발전기술로는 가장 환경친화적이고 고효율의 발전기술이며 기후변화협약, 신에너지 개발 등의 국가적 현안을 고려할 때 부존자원이 부족한 우리나라의 가장 이상적인 에너지 기술이므로 장기적인 국가의 개발의지가 필요한 중요한 분야이다.

이러한 에너지 및 환경문제를 해결하기 위한 방안으로 연료전지기술이 개발되어지고 있으며, 연료전지는 탄화수소계열의 연료에 포함된 수소와 공기 중의 산소를 전기화학적 방법으로 반응시켜 직접 전기를 생산하는 방식으로 효율이 매우 높고 공해 배출이 매우 적은 친환경적인 기술이다. 연료전지 기술로는 1세대인 인산(磷酸) 연료전지기술, 2세대인 용융 탄산염 연료전지가 오래전부터 개발되어져 왔으나, 최근에는 세라믹 기술의 발달로 여러 가지 장점을 갖는 3세대인 고체산화물 연료전지의 개발이 급속히 이루어지고 있다. 고체산화물 연료전지는 연료전지 가운데 가장 효율이 높고 공해 발생 요인이 가장 적으며, 다른 연료전지에 비해 개질 시스템, 귀금속 촉매 등을 사용하지 않고 부식문제 등이 없기 때문에 시스템이 간단하고 안정성이 뛰어나며, 저가의 공정으로 제조될 수 있다는 장점이 있다. 또한 전해질 제어 및 가스 리사이클이 불필요하기 때문에 시스템 부피당 전력밀도가 높고 고압의 작동이 가능하다는 이점이 있다. 고체산화물 연료전지의 적용분야로는 수백 kW-수십 MW급의 중대형 분산발전 시스템, 10kW급 이하의 가정용 열병합 발전기, 수 kW급의 이동용 전원 등으로 세계

약 40개 이상의 기관에서 개발되어지고 있다.

연료전지 중에서 세라믹 연료전지(ceramic fuel cell, 또는 고체산화물 연료전지: solid oxide fuel cell, SOFC라고도 부름)는 수소를 포함하는 다양한 연료를 사용하며, 순수한 발전효율이 50 %이상이고, 가스터빈과 복합발전 시 전기발생 효율을 70 %이상으로 상승시킬 수 있는 고효율 발전이 가능함과 동시에 환경오염 배출량도 기존 화력발전에 비해 50 %이상을 줄일 수 있는 발전기술이어서 이 기술의 상용화 시에는 국가적 공공성과 경제적 가치가 크므로 국가주도의 장기 연구개발 프로그램에 의한 개발이 필요하다. 이 기술은 공공성이 강하고, 에너지 기간산업이며, 개발 시 부가가치가 크나, 장기간의 개발 기간이 필요한 복합기술이기 때문에 미국(VISION 21프로그램), 일본(뉴선사인 프로그램, EAGLE프로그램) 등의 선진국에서도 국가적인 차원에서 대규모로 지원중이다.

세라믹 연료전지는 2005년 정도에 실용화 전망이며, 수 MW 급을 목표로 미국, 러시아, 유럽 등에서 적극적인 개발이 이루어지고 있다. 특히 다른 연료전지에 비해 3세대 연료전지는 700-1000 ℃의 고온에서 작동하기 때문에 효율이 높고, 3단계 복합 발전(연료전지발전-가스터빈발전-증기터빈발전)이 가능하여 냉난방 가능, 대형 발전소로 주목되고 있다.

또한 세라믹 연료전지는 2000년대에 주목되는 무공해 고효율의 차세대 신에너지기술로 각광을 받고 있으며, 현재 이러한 형태의 연료전지는 미국, 일본, 독일, 영국 등의 선진국에서도 연구를 시작한 시기가 10여년 정도로 그리 오래되지 않았기 때문에 우리의 적극적인 연구개발 노력 여하에 따라서는 빠른 시간 내 선진국 기술 수준에 진입이 가능하고, 경우에 따라서는 고체산화물 연료전지의 독창적인 신기술과 신 개념의 연료전지 기술개발이 가능하다고 판단된다. 또한 이러한 신 에너지기술의 개발을 통해 2000년대에 예상되는 공해억제 및 고효율 신 발전기술의 이용 등의 국가정책에 이바지하고 나아가 거의 전량 수입에 의존하는 국가 에너지를 자립화시키는데 기여할 것으로 판단된다. 이러한 연료전지의 실용화를 앞당기기 위해서는 고체산화물 연료전지의 핵심 기술의 기반이 확립되어야 한다.

제 2 절 연구 내용 및 범위

본 연구는 2003년부터 3년간의 연구기간으로 수행되었으며, 국내의 소재기술의 발전 및 선진기술을 확보하기 위해 국제공동연구의 추진이 필요하여 수행되었다.

- 한국측(KIER)

o 1차년도(2003-2004)

- 고분산 나노 슬러리 제조 공정 기술 개발
- 나노 전해질막으로 구성된 전지 제조 기반 기술 개발

o 2차년도(2004-2005)

- 고이온 전도성 나노 고체전해질 및 나노 박막 코팅 기술 개발
- 나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조기술 개발 구축

o 3차년도(2005-2006)

- 나노 세라믹 연료전지 소재의 대량 생산 기술 개발
- 세라믹 연료전지 시스템 적용 기술 개발
- 나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조 및 전지실용화 기술개발

- 영국측

o 1차년도(2003-2004)

- 고이온전도성 나노 고체전해질 입자 제조 공정 개발
- 낮은 과전압과 높은 화학적 안정성을 지닌 새로운 전해질 재료의 개발

o 2차년도(2004-2005)

- 소결온도 제어 특성 연구
- 전해질 조성 연구
- 나노 전해질 이온 이동 메카니즘 규명

o 3차년도(2005-2006)

- 나노 전극 및 전해질 성능의 극대화 기술 개발
- 나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조 및 전지안정화 기술개발

구분	연구개발 목표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (2003)	나노입자를 이용한 고성능 세라믹 전해질막 제조 공정 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 나노 전해질막으로 구성된 전지 제조 기반 기술 개발 - 습식법에 의한 나노 고체전해질 제조 원천 기술 개발 - 나노 슬러리 제조공정 개발
	나노입자를 이용한 고체전해질 제조 및 특성평가	<ul style="list-style-type: none"> - 고이온전도성 나노 고체전해질 입자 제조 공정 개발 - 낮은 과전압과 높은 화학적 안정성을 지닌 새로운 전해질 재료의 개발
2차년도 (2004)	나노입자를 이용한 성능 세라믹 전해질막 제조기술 개발 (전기면저항:0.7 Ωcm^2 이하, 슬러리내 입자크기:50 nm 이하, 소결온도 1300 $^{\circ}\text{C}$ 이하)	<ul style="list-style-type: none"> - 나노 고체전해질막의 전지전도도 향상 기술 개발 - 전해질 소결온도 저감 기술 개발:미세 조직 제어 및 조성제어 기술 - 고이온 전도성 나노 고체전해질 및 나노 박막 코팅 기술 개발
	나노입자를 이용한 성능 세라믹 전해질막 특성연구	<ul style="list-style-type: none"> - 소결온도 제어 특성 연구 - 전해질 조성 연구 - 나노 전해질 이온 이동 메카니즘 규명
3차년도 (2005)	나노입자를 이용한 성능 세라믹 전해질막 제조 및 전지적용기술 개발 (전기면저항:0.5 Ωcm^2 이하, 소결온도 : 1200 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 전지성능 :1000mW / cm^2)	<ul style="list-style-type: none"> - 나노 전해질막을 적용한 전지 성능이 1000mW/cm^2의 나노 세라믹 연료전지 기술 개발 - 나노전해질의 이온전도성 극대화 기술 개발 - 나노 세라믹 연료전지용 전해질막 소재의 실용화 기술 개발
	나노 전극 및 전해질 성능향상 및 안정화기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> - 나노 전극(전해질촉매혼합제) 및 전해질 성능의 극대화 기술 개발 - 나노입자를 이용한 고성능세라믹 전해질막 제조 및 전지안정화 기술개발

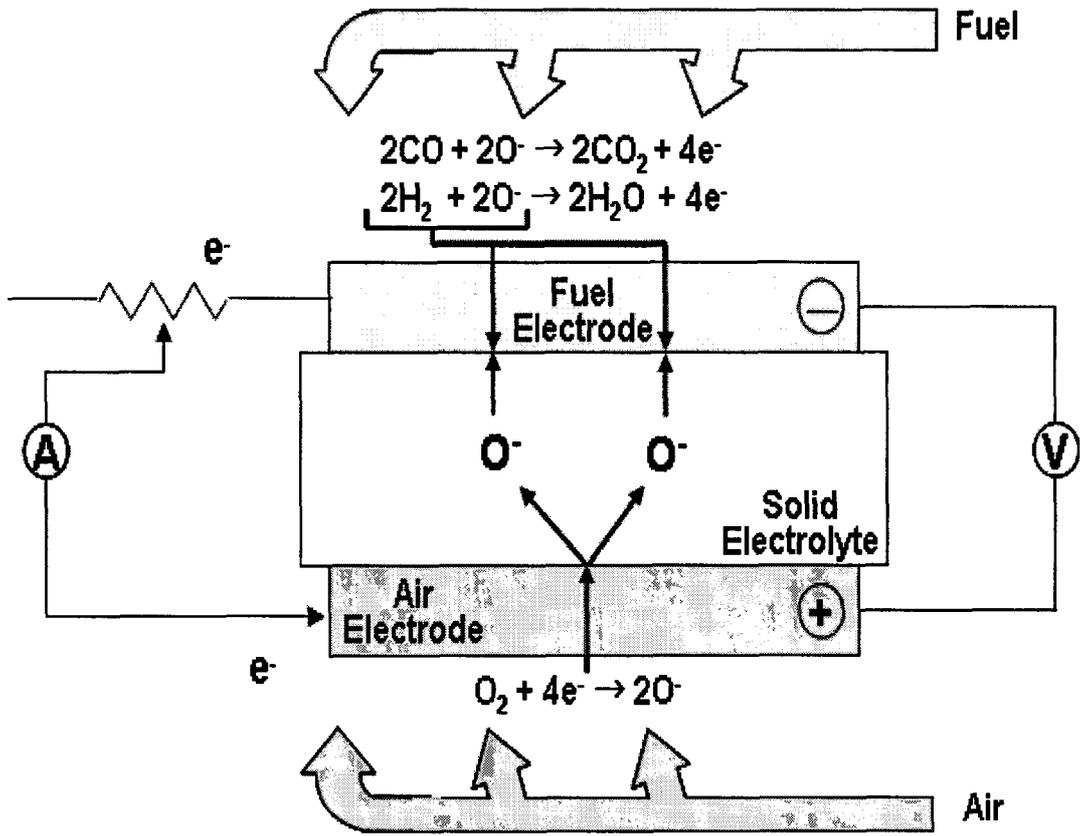
제 2 장 고체산화물 연료전지의 이론적 배경

제 1 절 고체산화물 연료전지의 원리 및 특성

1. 작동원리

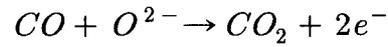
고체산화물 연료전지는 [그림 2-1]에 보이는 바와 같이 중앙에 전해질이 있고, 양쪽에 음극과 양극 두 전극이 있는 구조로 되어있다. 전해질은 치밀하여 가스를 투과시키지 않아야 하며, 전자전도성은 없으나 산소이온 전도성은 높아야 한다. 전극은 가스가 잘 확산되어 들어갈 수 있는 다공성을 가지는 형태여야 하며 높은 전자전도성을 가지고 있어야 한다. 이러한 치밀한 전해질을 사이에 두고 연료극에는 수소를, 공기극에는 공기 혹은 산소를 계속 흘려주어 산소 분압의 차이를 유지해 주면, 전해질을 통해 산소가 이동하려는 구동력이 형성된다. 그러나 전해질은 전자전도성이 없고 이온전도성만 가지고 있으므로, 공기극 쪽에서는 산소가 전자를 받아 산소이온으로 되어 전해질 막을 통과하며, 연료극 쪽에서는 산소이온이 전자를 방출하고 수소가스와 반응하여 수증기로 된다. 이러한 반응이 계속 일어나도록 산소와 수소를 계속하여 흘려주면, 전자는 전극을 통하여 외부의 도선으로 흐르게 된다. 이때 전기에너지가 발생하며, 이 전기에너지를 인출하여 사용하는 것이 고체산화물 연료전지의 작동원리이다.

고체산화물 연료전지는 수소와 산소의 전기 화학적 반응에 의해 전기를 발생시키기 때문에 반응가스를 공급할 경우 전체 전지반응에 의해 양쪽전극간의 전기화학 전위차인 Nernst Potential이 생기고, 전기 화학적인 기전력, 즉 개회로 전압(Open Circuit Voltage : OCV)이 형성된다. 전류를 흘리지 않을 때의 고체산화물 연료전지의 기전력은 양쪽의 산소 분압의 차이에 의해 결정되며, 전기 화학적으로 계산된 수소와 산소의 연료전지 기전력, 즉 열역학적이 개회로 전압 E_{ocv} 는 아래와 같은 Nernst equation으로 나타낼 수 있다.



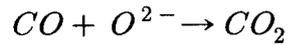
[그림2-1] 고체산화물연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell) 작동 원리

음극에서의 전극 반응 : $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$



양극에서의 전극 반응 : $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

전체 반응 : $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O$



$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(e)}}{P_{O_2(a)}}$$

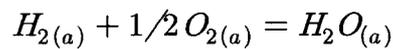
R (기체상수) : 8.314 J/mol.K

T (온도)

F (패러데이상수) : 96500 C/mol

P_{O2} (각 전극에서의 산소 분압)

예를 들어, 연료극에 연료로서 수소가 공급될 경우 연료극에서 일어나는 반응은 아래와 같다.



이 반응에 있어서의 평형상수(K) 값은 다음과 같다.

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\ln P_{O_2} = 2 \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \right)$$

따라서 이 값을 위의 Nernst 식에 대입하면 아래와 같은 식이 된다.

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \left[\ln P_{O_2(e)} - 2 \ln \left(\frac{P_{H_2O(a)}}{P_{H_2(a)} \cdot K} \right) \right]$$

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(e)} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2O(a)}}{P_{H_2(a)} \cdot K} \right)$$

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(e)} - \left[-\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2(a)} \cdot K}{P_{H_2O(a)}} \right) \right]$$

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(e)} - \left[-\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2(a)}}{P_{H_2O(a)}} \right) - \ln K \right]$$

결국 개회로 전압(E_{ocv})은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(e)} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2(a)}}{P_{H_2O(a)}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln K$$

여기서 마지막 항은 표준전극전위인 E_o 값과 같으므로

$$E_o = \frac{RT}{2F} \ln K$$

결국 개회로 전압(E_{ocv})은 다음과 같이 표시된다.

$$E_{OCV} = E_o + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(e)} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2(a)}}{P_{H_2O(a)}} \right)$$

또한 $\Delta G = -nFE$ 이므로

$$E_o = -\frac{\Delta G_o}{nF} = -\frac{-246000 + 54.8T}{2F} = 1.2746 - 2.84 \times 10^{-4}T$$

결국(E_{ocv}) 값은 다음과 같다.

$$E_{OCV} = 1.2746 - [2.84 \times 10^{-4} - 2.154 \times 10^{-5} \ln P_{O_2(c)} - 4.308 \times 10^{-5} \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O_{sat}}}]$$

2. 성능 및 특징

고체산화물 연료전지의 열역학적인 기전력을 나타내는 식에 따르면, 연료전극의 산소 분압이 10^{-17} atm 정도라고 가정하고, 공기의 산소 분압이 0.21 atm이고 작동온도가 약 1000°C인 경우에 약 1.06 V의 개회로 전압을 얻을 수 있다. 그러나 이러한 값은 구성재료, 작동조건등 기타 상황이 아주 이상적이라는 가정 하에서 가능하고 실제로는 이보다 작다. 이는 다음 식에 의해서 실제의 작동전압(E_{real})이 결정되기 때문이다.

$$E_{real} = E_{ocv} - (R_c + R_a + R_e)i - \eta_a - \eta_c$$

E_{ocv} : 개회로 전압

R_c, R_a, R_e : 공기극, 연료극 및 전해질의 내부저항

I : 전류밀도

η_a, η_c : 연료극과 공기극의 과전압(Overvoltage)

위 식에서 알 수 있듯이 일정 전류밀도 하에서 높은 작동전압을 얻기 위해서는 연료전지 각 요소들의 내부저항과 과전압이 작아야 한다. 내부저항은 전극과 전해질의 전기저항, 연결재료의 저항, 연결재료와 단전지의 접촉저항 등에 의해 결정된다. 전극의 저항은 재료의 조성, 미세구조, 두께에 의해 결정되며, 전해질 저항은 조성과 두께에 의해 결정된다. 그러나 연결재료와 단전지의 접촉저항은 접촉상태에 따라 크게 변화하는 것으로 보통은 둘 사이에 집전체를 끼워 넣음으로써 접촉저항을 줄인다. 따라서 공기극 및 연료극의 저항 감소를 위해서는 전기 전도도가 큰 재료를 선정해야 하며, 전해질의 경우에도 마찬가지로 이온전도도가 커야 하며, 가능한 공기극과 연료극간의 거리가 작도록 전지의 구조를 설계해야 한다. 과전압은 전하의 적체에 의해 형성되는 역전압에 의한 손실로, 어느 정도까지의 전류에서는 비교적 일정한 값을 보이다가 한계점을 지나면 급격히 증가하는 양상을 보인다. 과전압의 크기는 전극과 전해질, 기체가 동시에 만나는 3상계면 반응부의 길이와 반비례하는 것으로 3상계면 반응부의 밀도가 높아서 전하들의 적체현상이 적으면

과전압이 증가하다가, 한계점을 지나면 과전압이 급격히 커진다. 과전압의 특성은 전지의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인으로, 주로 전극물질의 조성, 전극의 미세구조, 그리고 전해질과의 접촉상태에 의해 결정된다.

전극반응에서의 과전압 현상은 크게 확산 과전압, 저항 과전압, 활성화 과전압으로 구분할 수 있다. 성능 곡선에 미치는 전기 화학적 전압 손실은 낮은 전류 밀도에서는 활성화 과전압, 높은 전류밀도에서는 농도 과전압이 지배하며, 중간 영역에서는 저항 과전압이 좌우하게 된다. 농도 과전압을 줄이기 위해서는 반응이 일어날 수 있는 전극의 표면적을 확장시켜야 하고, 저항 과전압을 줄이는 것은 연료전지 구성재료를 선택하는데 있어서, 작동조건에서 저항이 보다 작은 것을 찾아내야 한다. 활성화 과전압은 가스 반응에서의 활성이 큰 촉매 재료를 활용해야 하는데, 특히 산소의 환원반응은 2개의 전자가 참여하는 반응으로 여러 단계를 거치므로 반응속도가 연료극 반응에 비해 느리다. 따라서 산소전극의 과전압 감소에 대한 것이 많은 연구의 대상이 되어왔다. 연료극에서 수소가스 산화반응으로 일어나는 과전압은 다음과 같은 Tafel 식을 따른다.

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{i_0}$$

i_0 : exchange current density

η : 과전압(overvoltage)

수소가스의 산화반응은 과전압이 높은 반응으로 알려져 있으나, 수소가스에 수 mol% 정도의 H₂O가 포함되어 있으면 과전압이 현격히 줄어드는 것으로 알려져 있다. H₂O의 영향은 정확히 밝혀지지 않는으나 H₂O가 ZrO₂의 표면에 흡착되어 3상 계면의 전기 전도도를 향상시키는 때문으로 이해되고 있다. 공기 극에서 일어나는 산소이온화 반응은 다음과 같은 실험식을 따르는 것으로 보고되어 있다.

$$i = i_0 \left(a_0 - \frac{P_{O_2}}{a_0} \right)$$

여기서 i_0 는 Exchange Current Density 이고, a_0 는 계면부위 YSZ내의 산소의 활동도이다. 1000°C에서 i_0 는 약 2.7 mA/cm² 이고, 활성화에너지는 약 178 kJ/mol 로 측정되었으

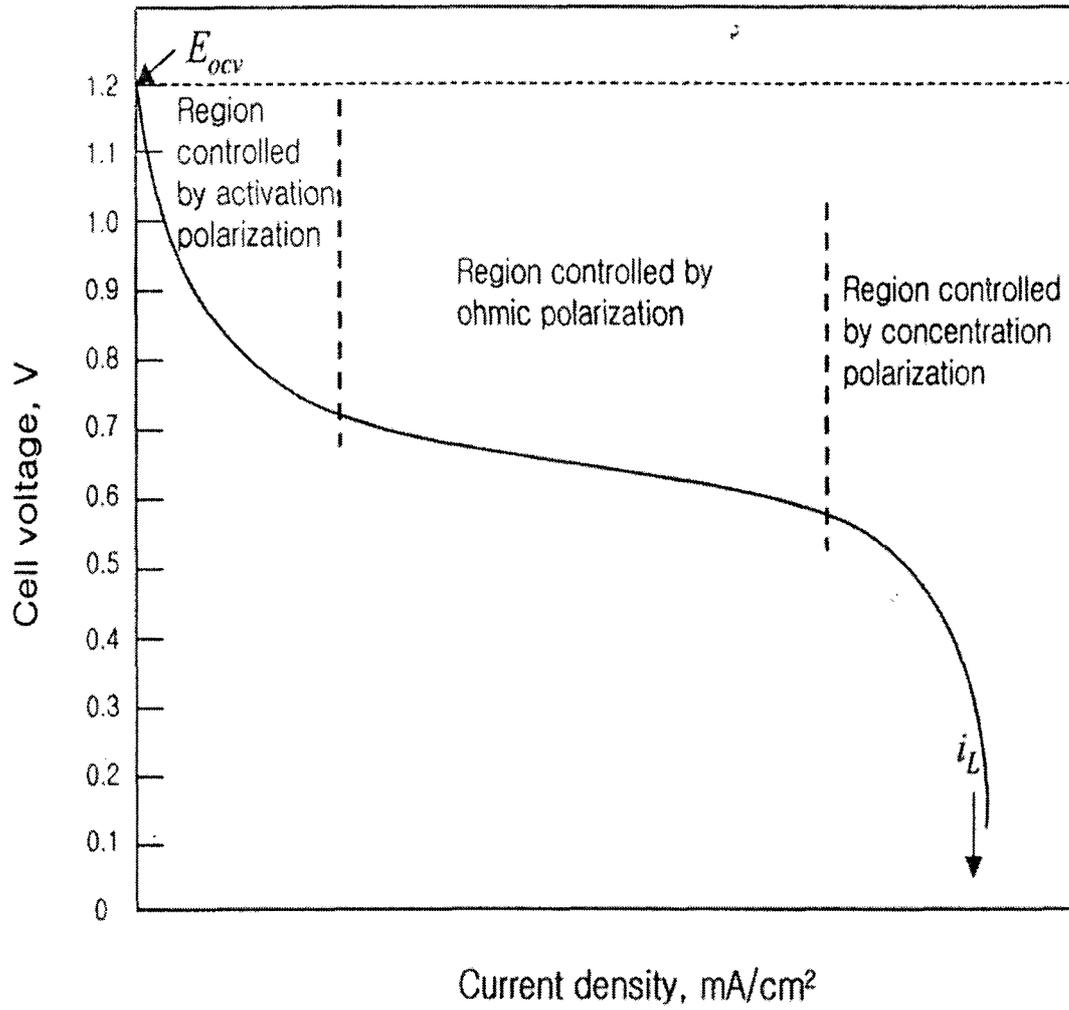
며, 이로부터 전류가 흐를 때 면적이 S인 공기극의 계면반응 저항 R_E 는 다음과 같이 계산된다.

$$R_E = \frac{RT}{4FiS} \left[\exp\left(\frac{2\eta F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-2\eta F}{RT}\right) \right]$$

이러한 계면반응들을 평가하는 방법으로 주로 사용되는 것이 AC 임피던스 법이다. 흔히 연료전지의 성능은 전력($i \times V$), 또는 에너지($i^2 \times V$) 밀도로 표현되는데, 큰 전력, 또는 높은 에너지 밀도를 갖기 위해서는 작동 전압(V)이 커야 하지만 전류밀도(i)도 커야한다.

차세대 발전 시스템으로 각광을 받고 있는 고체산화물 연료전지는 장점들을 간단히 요약하면 다음과 같다.

- 1) CO를 포함한 가스로도 발전 가능하며, 석탄가스, 천연가스, 메탄올, 나프타 등 다양한 탄화 수소계 연료를 사용할 수 있다.
- 2) 셀 단위 면적 당 전력 밀도가 높고, 발전부분의 소형화와 비용절감이 가능하다.
- 3) 발전 시스템이 간단하며, 소형화가 가능하다.
- 4) 셀 구성재료가 모두 세라믹이거나 금속 등의 고체이다.
- 5) 배기가스의 온도가 높기 때문에 이용이 가능하며, 가스터빈이나 증기터빈에 결합하면 60% 이상의 높은 발전효율이 기대된다.



[그림 2-2] 연료전지의 전형적인 분극거동

제 2 절 연료전지용 세라믹 전해질

1. 세라믹 전해질 요구조건

Solid oxide fuel cell(SOFC) 전해질의 주된 기능은 공기극과 연료극 사이의 이온을 전달하는 것이다. 전해질은 전자 흐름으로부터 전하 균형과 연료전지의 전기회로의 complete를 위해서 한 전극에서 생성된 이온을 다른 전극으로 나른다[그림 2-1]. 전도 이온은 연료 또는 산소 원소 중 하나일 것이다. 전해질은 또한 연료전지의 산소로부터 연료를 분리한다. 따라서 전해질은 환원, 산화 분위기에 안정하고, 반응가스가 투과되지 않아야 하며, 작동조건에서 충분한 이온전도도를 가져야 한다. SOFC는 고온(600 ~ 1000 ℃)에서 작동하기 때문에 전해질은 상온부터 작동온도, 연료전지가 제조되는 더 높은 온도에서도 다른 전극재료와 화학적, 열적으로 안정성이 있어야 한다.

고체산화물 연료전지의 전해질은 전자전도성은 없고, 산소이온만을 전도하는 이온전도체이어야 하며, 공기극쪽 면은 산화분위기에 노출되고 연료극쪽 면은 환원분위기에 노출되므로 10^{-18} ~1 기압의 극히 넓은 산소분압범위에서 화학적 안정성을 가지고 있어야 하며, 가스투과가 없도록 치밀한 상태이어야 한다. SOFC에서 전해질의 요구사항은 다음과 같다. 이러한 요구사항은 재료와 cell, stack의 디자인을 선택할 때 고려된다.

① 안정성(stability)

전해질은 산화, 환원 분위기에서 모두 화학적, 형태조직적, 크기에 안정해야 한다. 상온과 제조온도에서 어떤 파괴적인 상변태도(물부피의 큰 변화를 수반하기 때문에) 있어서는 안 된다.

② 전도성(conductivity)

전해질은 연료전지 작동온도에서 환원분위기와 산소분위기에서 적당한 이온 전도성을 가져야 한다. 전해질의 이온 전도성은 가능한 음(ohmic) 손실을 최소화할 정도로 높아야 한다. 전해질을 통한 전자 흐름에 의한 전압손실을 막기 위해서 무시할만한 전자 전도성을 가져야 한다. 전해질 전도성은 운전기간동안 변해서는 안된다.

③ 호환성(compatibility)

전해질은 작동온도뿐만 아니라 연료전지가 제조되는 더 높은 온도에서도 다른 전지 성분과 화학적으로 호환성이 있어야 한다. 전해질은 SOFC의 구조에서 가장 먼저 고려된다.

따라서 다른 전지의 재료는 화학적 상호작용과 전해질과 다른 성분 사이의 원소 확산을 제한하기 위해서 선택되어야 한다.

④ 열팽창(thermal expansion)

전해질의 열팽창은 제조와 열 사이클 작동동안 균열과 박리를 막기 위해서 다른 전지 성분과 비슷해야 한다. 전해질의 열팽창계수는 작동동안 연료극과 공기극의 산소분압의 변화에도 불구하고 불변을 유지해야 한다. 전해질은 기본재료로 선택하고, 열팽창특성을 고려하여 다른 전지의 재료를 선택해야 한다.

⑤ 기공성(porosity)

전해질은 가스 cross leakage를 막기 위해서 치밀해야 한다. 전해질은 상온과 작동온도에서 산소와 수소 가스를 함께 통과시켜서는 안 된다.

⑥ 기타

높은 강도와 인성, 제작편리, 낮은 가격이 요구된다.

현재 SOFC에서 가장 폭넓게 사용되고 있는 전해질 재료는 이트리아로 안정화시킨 지르코니아를 사용하고 있다. 특히 연료전지 작동온도를 낮추기 위하여 다른 산화물 전해질도(doped CeO₂, 안정화된 Bi₂O₃ 등등) SOFC 제조에 있어서 여러 방면에서 시도되어지고 있다.

2. 전해질 재료

가. 지르코니아계 전해질

순수한 ZrO₂는 3가지의 동질이상으로 존재한다. 상온에서 ZrO₂는 단사정(monoclinic) 구조로 존재한다. 단사정(tetragonal) 구조는 1170 °C 이상에서 정방정 구조로 변화하고, 2370 °C 이상에서 입방정(cubic) 형식 구조로 변하게 된다. ZrO₂에서 단사정/정방정 상전이는 열역학적으로 가역적이거나 큰 부피변화(3 ~ 5 % ; 가열시 수축과 냉각 시 팽창)를 수반한다. 입방정 상은 2680 °C의 용융점까지 유지된다.

ZrO₂의 안정화를 위해 가장 일반적으로 사용되는 첨가제(dopant)는 CaO, MgO, Y₂O₃, Sc₂O₃, 희토류 금속산화물이다. 이러한 산화물은 ZrO₂에서 비교적 높은 용해도로 존재하며, 조성과 온도의 넓은 범위에서 안정한 입방정 형식 고용체를 비롯하여 여러 가지 ZrO₂ 고용체를 형성할 수 있다.

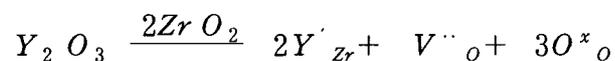
ZrO₂로 Y₂O₃ 첨가는 단사정/정방정 전이 온도를 감소시키고, 변이온도는 Y₂O₃의 함량

이 증가할수록(0 ~ 2.5 mol% Y₂O₃의 범위에서) 감소한다. 이러한 조성 범위에서 정방정 고용체는 전이적이다. 즉, 정방정 상은 냉각 시 단사정 상으로 전이할 것이다. Y₂O₃의 함량이 높아질수록 비 전이적인 정방정과 입방정 고용체의 혼합이 존재한다. Y₂O₃의 함량이 더욱 증가할수록 균일한 정방정계 고용체를 이룬다. 1000 °C에서 ZrO₂의 입방정계 상을 완전히 안정화하기 위해 요구되는 Y₂O₃의 최소량은 8 ~ 10 mol%이다[그림 2-3][2].

ZrO₂는 SOFC 산화 및 환원 분위기에서 화학적으로 안정하다. 단지 높은 환원 조건(1000 °C, 10⁻²⁰ ~ 10⁻²⁵ atm)에서만 ZrO₂는 ZrO_{2-δ}(zirconia suboxide)의 형성으로 검게(환원)된다. 검은 착색은 전자를 포획했기 때문이다. 만약 가스 전극 반응과 관련된 제한 전류밀도보다 더 높은 전류밀도가 전해질에 의해 형성된다면 ZrO₂의 환원 또는 검은 착색이 생성될 수 있다. 순수한 ZrO₂는 이온 전도성이 너무 낮고, 가열과 냉각 시 파괴적인 상전이를 갖기 때문에 좋은 전해질이 될 수 없다. 따라서 2가 또는 3가 산화물이 첨가된 ZrO₂는 입방정 형식 상으로 안정하고, 동시에 산소 빈자리 농도는 증가한다. 이것은 이온 전도성을 강화시키고, 이온 전도의 산소 분압 범위를 증가시키므로 SOFC의 전해질을 위해 안정화된 ZrO₂는 적당하다.(증가된 산소 분압 범위는 SOFC 전해질이 작동 연료전지에서 노출되는 조건, 1 ~ 10⁻¹⁷ atm,을 만족한다.)

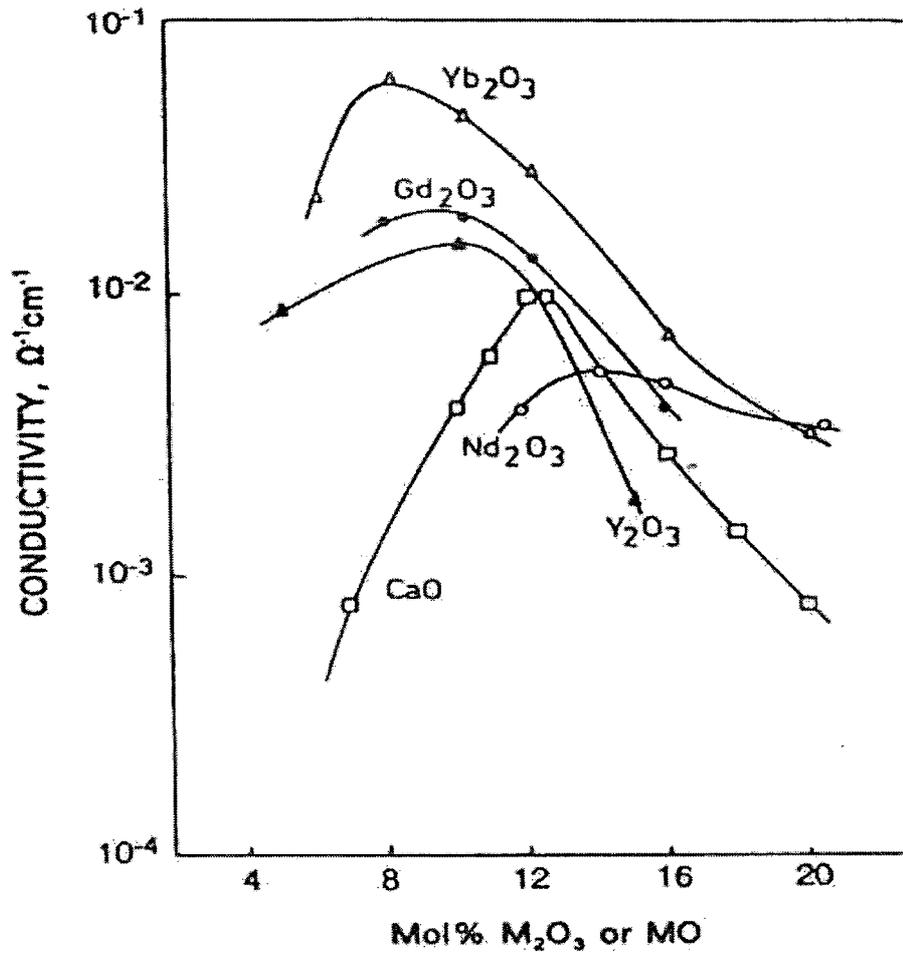
일반적으로 완전히 안정화된 ZrO₂는 전도성을 최대화하기 위해 SOFC 전해질로 매우 좋다. 완전히 안정화된 ZrO₂의 사용은 전지 작동동안 부분적으로 안정한 재료와 관련된 conductivity aging과 상전이의 문제를 해결할 수 있다.

적당한 크기의 양이온을 갖는 안정화된 ZrO₂는 산소이온 전도체이다. 안정화시키기 위해 첨가된 산화물(Y₂O₃)의 양이온은 Zr⁴⁺자리에 치환되어 다음과 같이 oxygen vacancy를 형성한다.

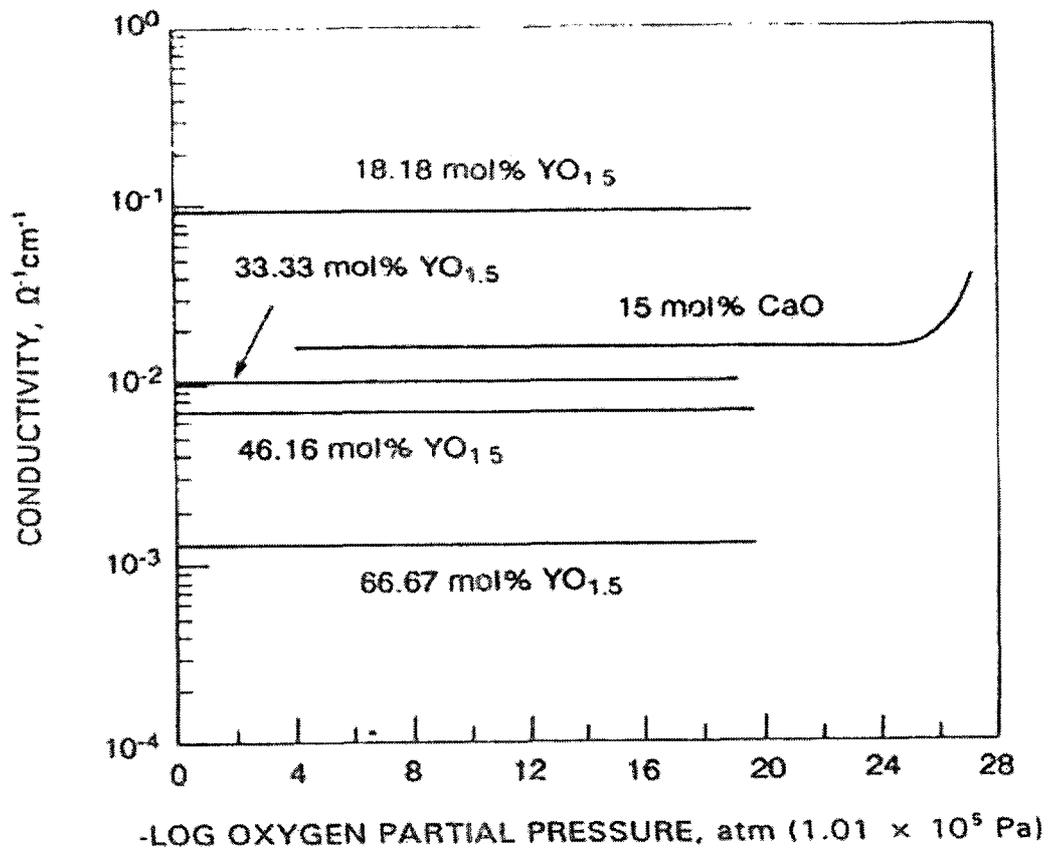


높은 oxygen vacancy 농도는 높은 산소 이온 이동도를 일으킨다. 산소 이온 전도는 vacancy를 경유하여 산소 이온의 이동에 의해 안정화된 ZrO₂에서 발생한다.

YSZ는 넓은 온도 범위에 걸쳐 산소 분압에 무관한 전기전도도가 나타나게 되는데 [그림 2-4] 이는 첨가된 Y₂O₃에 의해 생성된 산소 빈자리의 농도가 주요 결함으로 전기전도도를 결정하게 되며, 이러한 영역이 산소 이온에 의한 나름수(transference number)가 거의 1이 되는 전해질 영역이다[3].



[그림 2-3] 전도도에서 최대를 보이는 다양한 지르코니아 고용체 농도에 따른 전도도 변화[2].



[그림 2-4] 1000°C에서 산소분압에 따른 CaO과 Y₂O₃가 도핑된 지르코니아의 전기 전도도[3].

이온 전도성은 치환물과 치환양에 의해 결정되는데 oxygen vacancy가 적당량보다 많
아지면 defect ordering, vacancy clustering, electrostatic interaction 등이 일어나 이온 전
도성이 감소하게 된다. 안정화된 ZrO_2 의 이온 전도성은 첨가제, 첨가제의 농도, 온도, 분
위기, grain boundary, 시간에 따라 영향을 받는다.

연료전지 작동온도에서 안정화된 ZrO_2 는 다른 성분과 화학작용이 거의 없다. 특히, 온
도가 높아질수록 공기극($LaMnO_3$)에서 안정화된 ZrO_2 의 화학적 상호작용은 더욱 중요하
다. ZrO_2 는 $LaMnO_3$ 와 반응하여 1100 °C 이상의 온도에서 계면에 고립상을 형성한다. 이러
한 고립상은 SOFC에 바람직하지 않고, 전지성능을 뚜렷하게 감소시키기 때문에 최소화
되어야 한다.

SOFC에서 전지 성분의 열팽창계수의 작은 차이는 제조와 작동 동안에 큰 응력을 나타
낼 수 있다. 따라서 전지 성분의 열팽창을 비슷하게 하는 것은 중요하다.

YSZ의 전해질층의 기계적 성질은 입자 크기, 입도 분포, 응집체 강도와 같은 제조에서
사용되는 분말의 특성과 제조 경로와 제조 조건에 의존하며 변한다. 예를 들어 강하고 큰
응집체(직경 100 μm)를 갖는 YSZ분말은 깨지기가 어렵고, 전해질에서 결함을 나타내어 결
과적으로 성분에 좋지 않은 강도를 나타낸다.

전해질로 높은 강도와 인성을 갖는 YSZ를 사용해야한다. 이것은 결함의 존재에 덜 민
감하며 제조와 작동 동안 연료전지로 더 좋은 파괴저항을 얻을 수 있다. YSZ의 기계적
성질을 증가시키는 연구는 높은 인성으로 YSZ의 파괴저항을 증가시키는 방법을 기초로
한다. YSZ는 monoclinic ZrO를 첨가하여 인성을 높일 수 있으나 SOFC 장치에 사용할
수 없을 정도로 전도도를 감소시킨다. ZrO, AlO, MgO와 같은 첨가제는 전기전도도에 나
쁜 영향 없이 파괴인성을 증가시킨다.

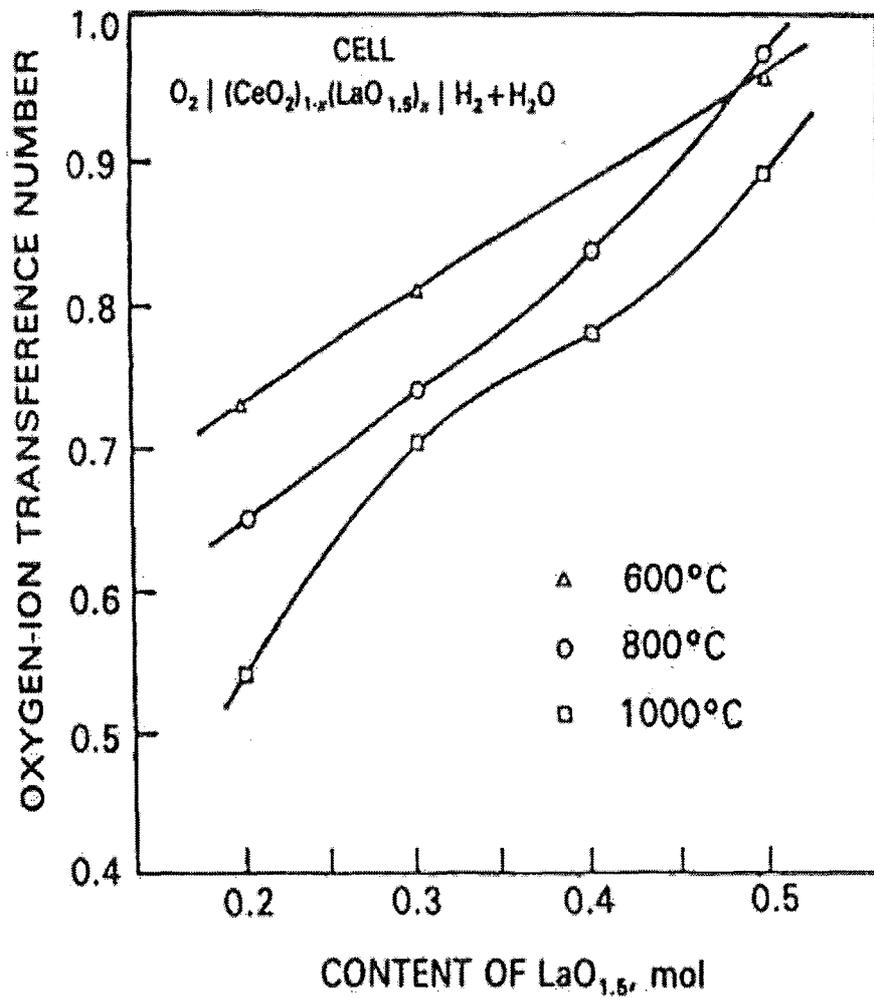
나. 세리아계 전해질

순수한 세리아는 녹는점까지 cubic fluorite 구조를 가진다, 때문에 지르코니아와 달리
안정화가 필요없다. 온도와 산소분압에 따라, 큰 산소 결핍을 가지는 $CeO_{2-\delta}$ (δ 는 최대 0.3
까지)의 형태로 존재한다. 작은 산소 결핍($\delta < 10^{-3}$)에서는 2개의 산소 공공이 주된 전자를
보정해주는 이온 결함이다. 큰 산소 결핍에서는 1개 산소 이온 공공의 전도가 주로 관찰
된다. 순수한 세리아는 n-type 전기적 전도체이고, 전도는 small polaron hopping
mechanism에 의하여 일어난다. 순수한 세리아에서는 이온 전도도는 무시할 수 있다. 세
리아에서 Ce^{4+} 이온 반경은 고용체 형태로 다양한 첨가물을 포함할 수 있을 정도로 충분

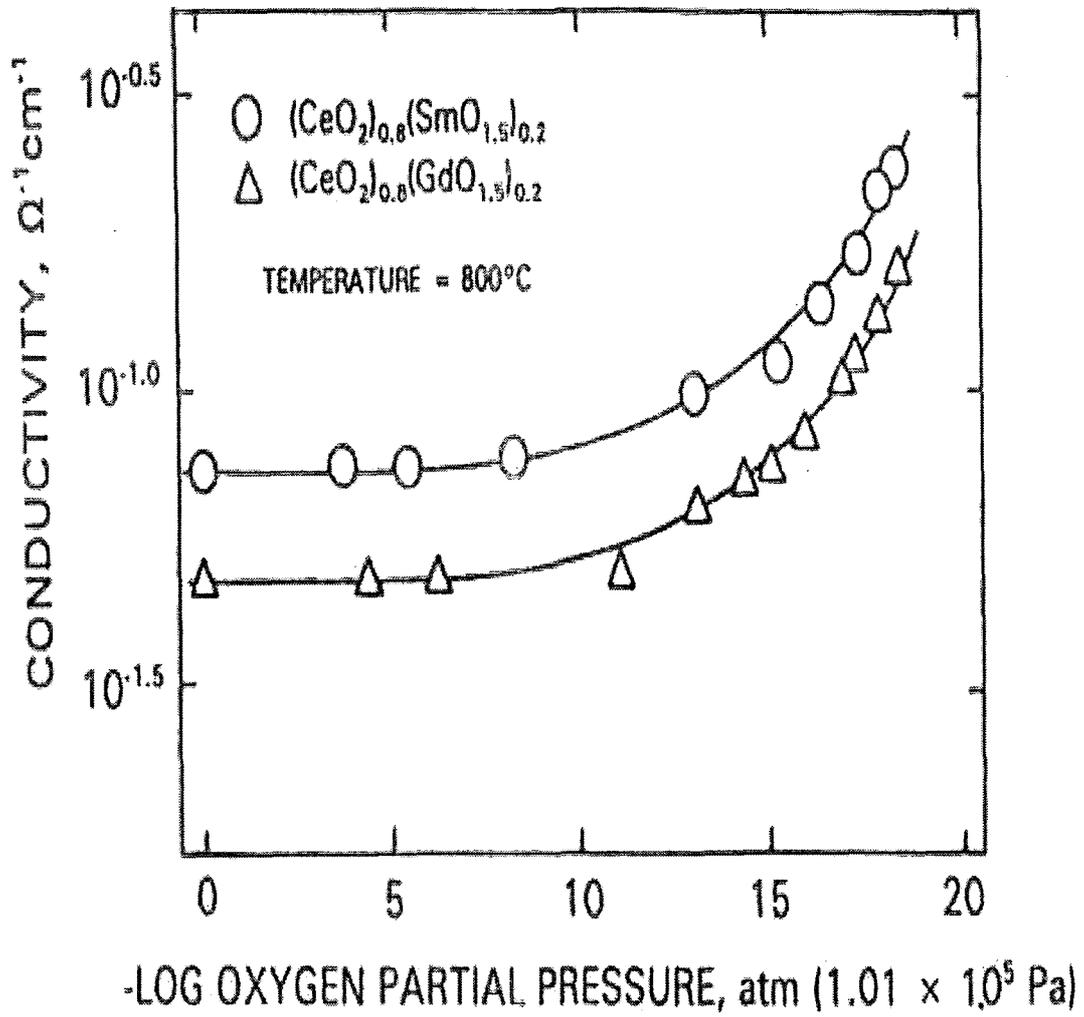
해 크다. 2가 나 3가 산화물이 첨가된 세리아는 상대적으로 온도가 증가함에 따라 높은 산소 이온 전도도를 나타낸다. 첨가된 세리아는 낮은 산소 분압에서 환원(Ce^{4+} 이온에서 Ce^{3+} 로)되는 경향이 있다(전자 결함의 도입으로 인하여). 이런 환원현상은 이온 전달 수와 동일한 개념의 산소분압 범위에 의하여 제한된다. 예를 들어서, 800 °C에서의 세리아의 주된 산소 이온 전도의 산소분압 범위는 약 10^{-12} atm의 한계를 가진다. [그림 2-5].에서 La_2O_3 -첨가된 세리아의 산소이온 전도수를 온도와 첨가량에 따라 나타내었다.

환원 분위기에서 환원되는 경향을 가지고 있음에도 불구하고, 첨가된 세리아는 높은 이온 전도도로 인하여 저온형에서 SOFC 전해질로 사용하고 있다. YSZ와 비교하여, 세리아는 낮은 전도 활성화 에너지와 높은 이온 전도도를 나타낸다. 첨가된 세리아는 또한 메탄올을 직접 사용하는 SOFC에서도 전해질로 사용하고 있다.

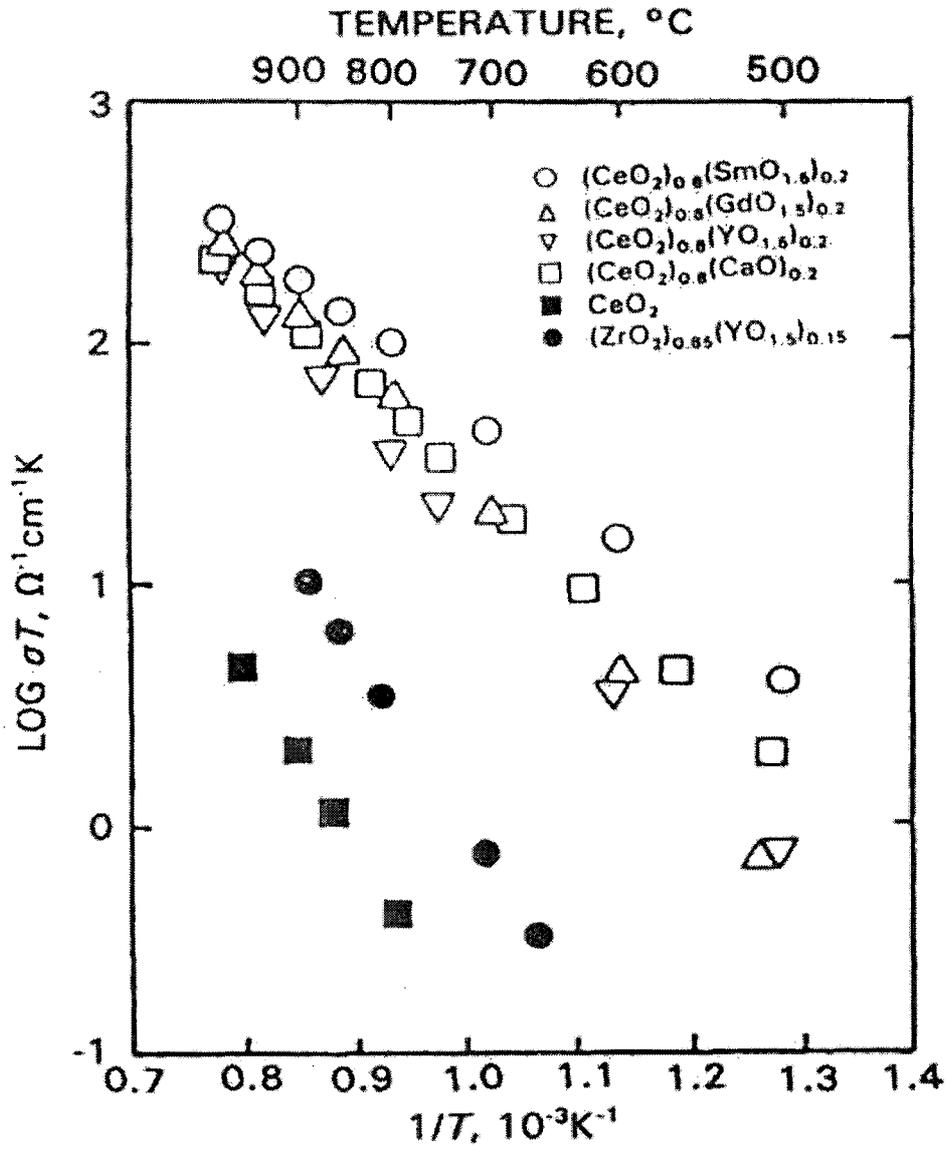
세리아에는 다양한 첨가물을 사용한다. La_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , 몇몇 희토류 산화물, $Gd_2O_3 + Pr_2O_3$, CaO 그리고 SrO 등이 사용된다[그림 2-6][13].



[그림2-5] 온도와 도펀트 함량에 따른 La_2O_3 -doped CeO_2 의 산소이온 전이수[4].



[그림 2-6] 산소 분압에 따른 doped CeO2의 전도도[13].



[그림 2-7] doped CeO₂ compounds의 이온 전도도의 Arrhenius plots.[5]

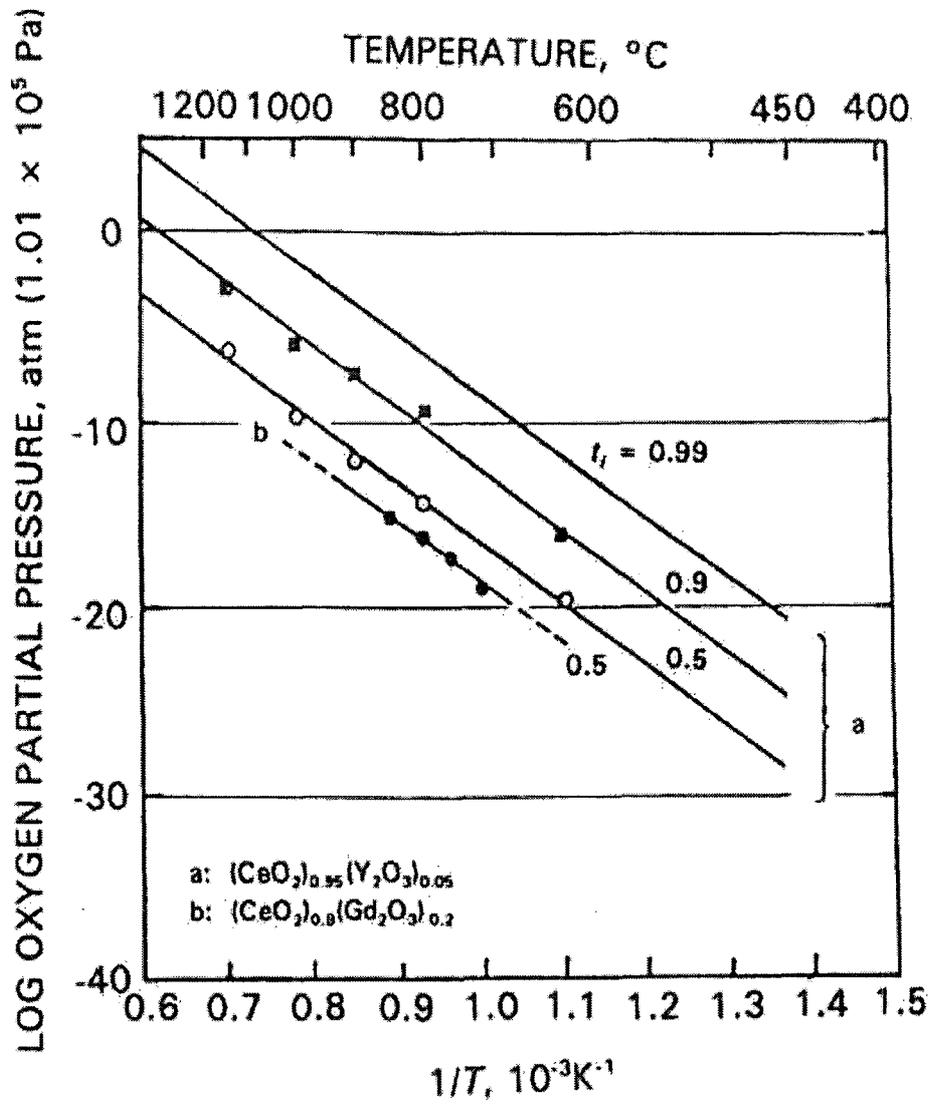
[그림 2-7]에서는 몇 가지 첨가된 세리아의 이온전도도의 Arrhenius plot을 보여주고 있다[5].

같은 첨가물 농도에서는 희토류 산화물은 첨가한 세리아의 이온 전도도는 첨가물의 이온반경이 증가함에 따라 증가하는데 최대 0.109 nm까지 증가하고 그 이상으로 증가하면 다시 이온전도도가 감소한다.

이러한 경향은 host cations 과 첨가물간의 결합에너지가 원인이 된다. 첨가된 세리아의 전기 전도도는 낮은 산소분압에서 증가한다. 이 전도도의 증가는 이러한 조건에서는 n-type 전자 전도가 존재하기 때문이다. SOFC의 응용에서 전해질의 이온전도와 전기전도의 경계영역을 알고 있는 것은 매우 중요하다. 첨가된 세리아의 이온전도와 전기전도를 결정하는 주요한 요인은 첨가물과 온도이다. Gd_2O_3 와 Y_2O_3 가 첨가된 세리아의 온도에 따른 이동전도와 전기전도의 경계를 [그림 2-8]에서 보여주고 있다[6].

환원분위기 하에서 첨가된 세리아의 환원은 첨가물을 조절함으로써 최소화 시킬 수 있다. 첨가물을 첨가하는 것은 세리아의 이온 전도 영역을 증가 시키려는 목적으로 한다. 몇 가지 첨가물을 통하여 700 °C에서 10^{-21} atm의 영역까지 이온전도 경계를 확장할 수 있었다. 그 예로 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ 에서 Gd을 3 mol%정도 Pr로 대체하면($Ce_{0.8}Gd_{0.17}Pr_{0.03}O_{2-\delta}$) 이온전도도의 심각한 감소 없이 전해질 영역을 거의 두 차수 이상 증가 시킬 수 있다.

환원 분위기에서 세리아의 환원을 억제하는 다른 접근방법은 보다 안정한 이온 전도체의 박막 위에 세리아 고용체를 코팅하는 것이다. 한 가지 예로써, Sm_2O_3 가 첨가된 세리아를 연료극면에 박막(2 μ m)의 YSZ 막 위에 코팅하여 안정한 SOFC 전해질을 만들 수 있다. 이러한 경우, 세리아의 안정성은 ZrO_2/CeO_2 의 계면에서의 산소분압에 의존하게 된다. 계면에서 산소분압은 특히 세리아의 전기전도도에서 전도 특성에 의존한다. 높은 전기 전도도(높은 이온전도도를 포함)를 나타내는 것은 계면에서 높은 산소분압을 확보하는 것이다. 또한 이때 높은 열역학적 안정성을 확보할 수 있다.



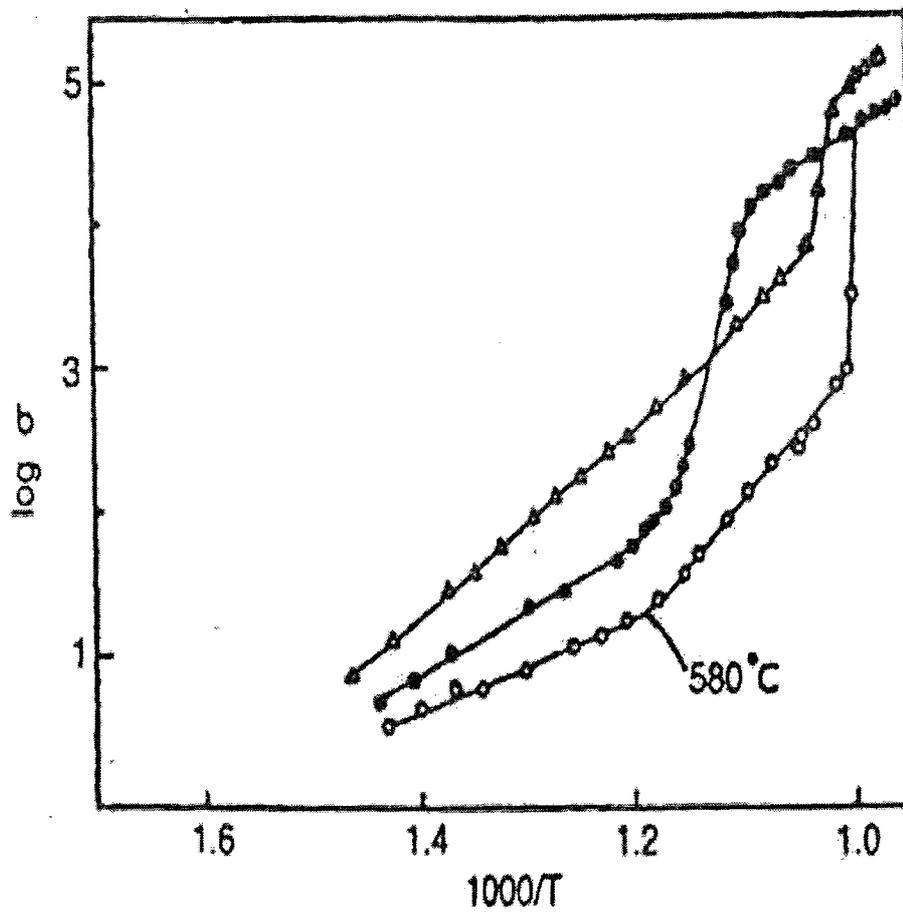
[그림 2-8] doped CeO₂의 전해질과 이온 domain boundary[6].

다. 비스무스계 전해질

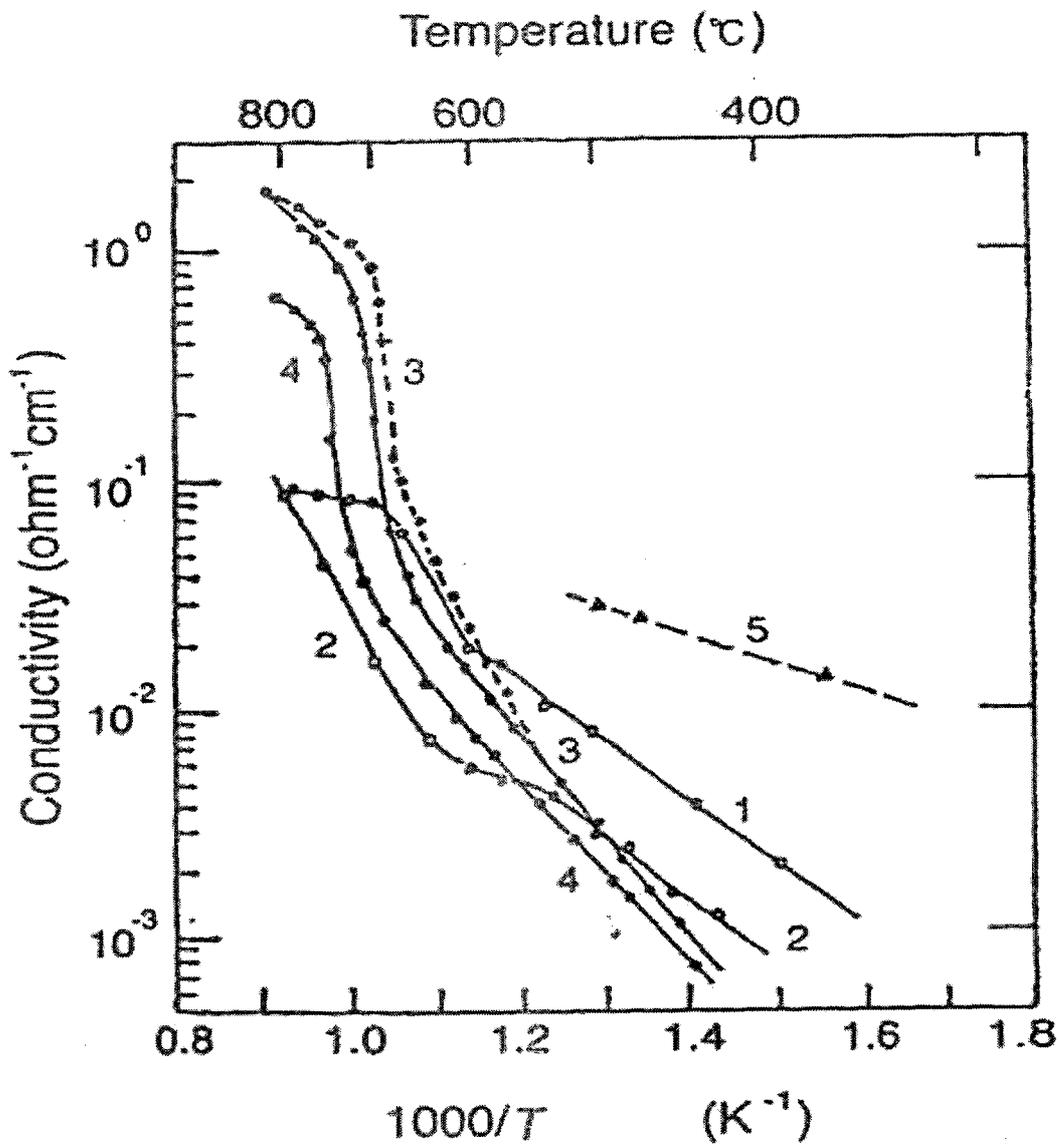
순수한 Bi_2O_3 는 730°C 이상에서 ZrO_2 와 같은 형석 구조(fluorite structure)를 가지며, 산소 팔립격자(sub-lattice) 자리 중 25%가 비어있다[Von G. Gattow and D. Schuetze, "Bismuth oxides : VI", Z. Anorg. Allg. Chem., 328, 44-68 (1964).]. 이러한 입방정 구조의 Bi_2O_3 (일반적으로 δ 상이라 함)는 825°C (녹는점)부터 730°C 까지의 온도 범위에서만 안정하고, 730°C 이하에서는 단사정 상(일반적으로 α 상이라 함)으로 전이하게 된다. δ 상의 Bi_2O_3 는 많은 산소 빈자리를 가지고 있기 때문에 매우 큰 이온 전기전도도를 나타낸다. 온도에 대한 전기전도도를 살펴보면 [그림 2-9]에서와 같이 승온 시에는 730°C 정도에서 약 100 배의 급격한 상승을 보이며, 냉각 시에는 636°C , 585°C , 540°C 에서 각각 기울기의 변화를 보인다. 이것은 상전이에 의한 현상으로 알려져 있으며, 고온의 입방정 상에서만 산소 이온 전도성을 갖는다[8].

고온의 산소이온 전도성을 저온까지 유지하기 위하여 ZrO_2 와 마찬가지로 MO ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr , Ba) 또는 M_2O_3 ($\text{M}=\text{Y}$, Er , Gd , Dy) 등의 안정화제를 첨가한다. MO 계 안정화제를 사용하는 경우에는 저온까지 능면체(rhombohedral) 구조의 고용체가 유지되는데, 이때도 역시 어떤 온도범위에서 급격한 전기전도도의 변화가 생긴다[그림 2-10][9].

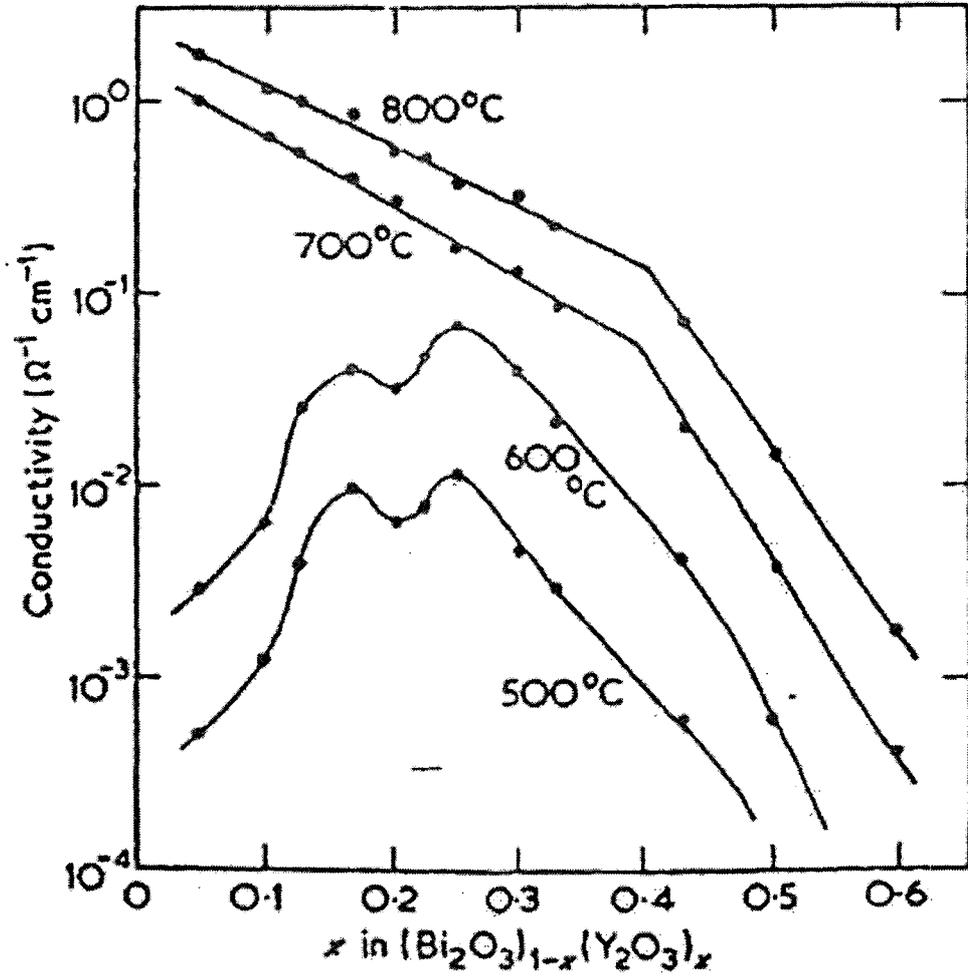
안정화제를 넣으면 상안정성은 좋아지나, 전기전도도의 감소[그림 2-11]를 가져오게 되므로 안정화제의 종류에 따라 적절한 양만 첨가해야 한다. 순수한 Bi_2O_3 나 MO 를 첨가한 경우 모두 Bi 금속과 Bi_2O_3 가 공존하는 산소분압은 약 10^{-13} atm이며, 전해질로서 사용 가능한 산소분압은 이 값 이상으로 제한된다[9].



[그림 2-9] 온도에 따른 Bi_2O_3 의 전기 전도도(○ : $\text{PO}_2=2.6 \times 10^{-4}$ atm(가열시), ● : $\text{PO}_2=2.6 \times 10^{-4}$ atm(냉각시), △ : $\text{PO}_2=0.21$ atm(가열시). 전도도 단위는 모두 $\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이다[8].

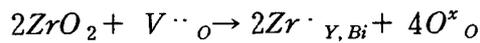
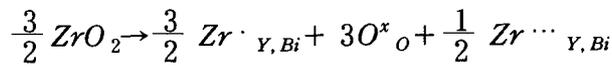


[그림 2-10] 소결된 Bi_2O_3 를 함유하는 다양한 종류의 다른 산화물들의 공기중에서 전기전도도(1. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.9}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.1}$, 2. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.3}$, 3. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{CaO})_{0.2}$, 4. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{CaO})_{0.4}$, 5. $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.6}(\text{CdO})_{0.4}$)[9].



[2-11] 다양한 조성에 관한 공기 중에서 $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ 의 산화물 이온 전도도[9].

M₂O₃를 첨가하는 경우에는 상온까지 δ상이 안정하게 되고 산소분압도 10⁻²² atm까지 안정된 모습을 보기도 한다. 그러나 상이 안정된 것처럼 나타나는 것은 kinetics에 의한 것이기 때문에 시간이 지나면서 열화(degradation)되는 현상이 일어난다. 25 mol%의 Y₂O₃가 들어 있는 Bi₂O₃에 대하여 600 ~ 650 °C에서 열처리를 한 결과 약 300 시간 후 거의 모두 능면체 상으로 전이하였으며, 첨가제의 종류나 양에 따라 전이 되는 시간이 차이가 났다. ZrO₂를 5 ~ 7.5 mol% 넣었을 때에는 4000 시간까지도 전이가 일어나지 않았다. 이 결과에 대해서는 양이온 확산이 상전이의 속도를 결정하는 중요한 인자이며, 다음과 같은 결합화학식으로 설명할 수 있다고 보고된 바 있다.



즉 ZrO₂를 넣으면 양이온 빈자리가 생기게 되는데, Frenkel 결합이 지배하는 경우, Frenkel 결합 평형상수 K_F는 다음과 같이 주어진다.

$$K_F = [V^{\dots}_{Y,Bi}][I^{\dots}_{Y,Bi}]$$

ZrO₂ 첨가에 따라 [V^{...}_{Y,Bi}]이 증가하면 [I^{...}_{Y,Bi}]이 감소하게 되는데, 이 경우 양이온의 확산 기구가 침입형(interstitial)에 의한 것이므로 ZrO₂의 첨가는 양이온 확산을 억제하게 된다.

Bi₂O₃계 산화물의 경우 낮은 산소분압에서의 상안정성이 가장 큰 문제가 되기 때문에 연료 쪽의 표면을 YSZ 등으로 코팅하는 방법 등에 대한 연구도 있었다. 그러나 현실적으로 어려운 문제가 많아 Bi₂O₃계 산화물이 SOFC에 활용될 가능성은 적어 보인다.

제 3 절 세라믹 전해질 박막 제조

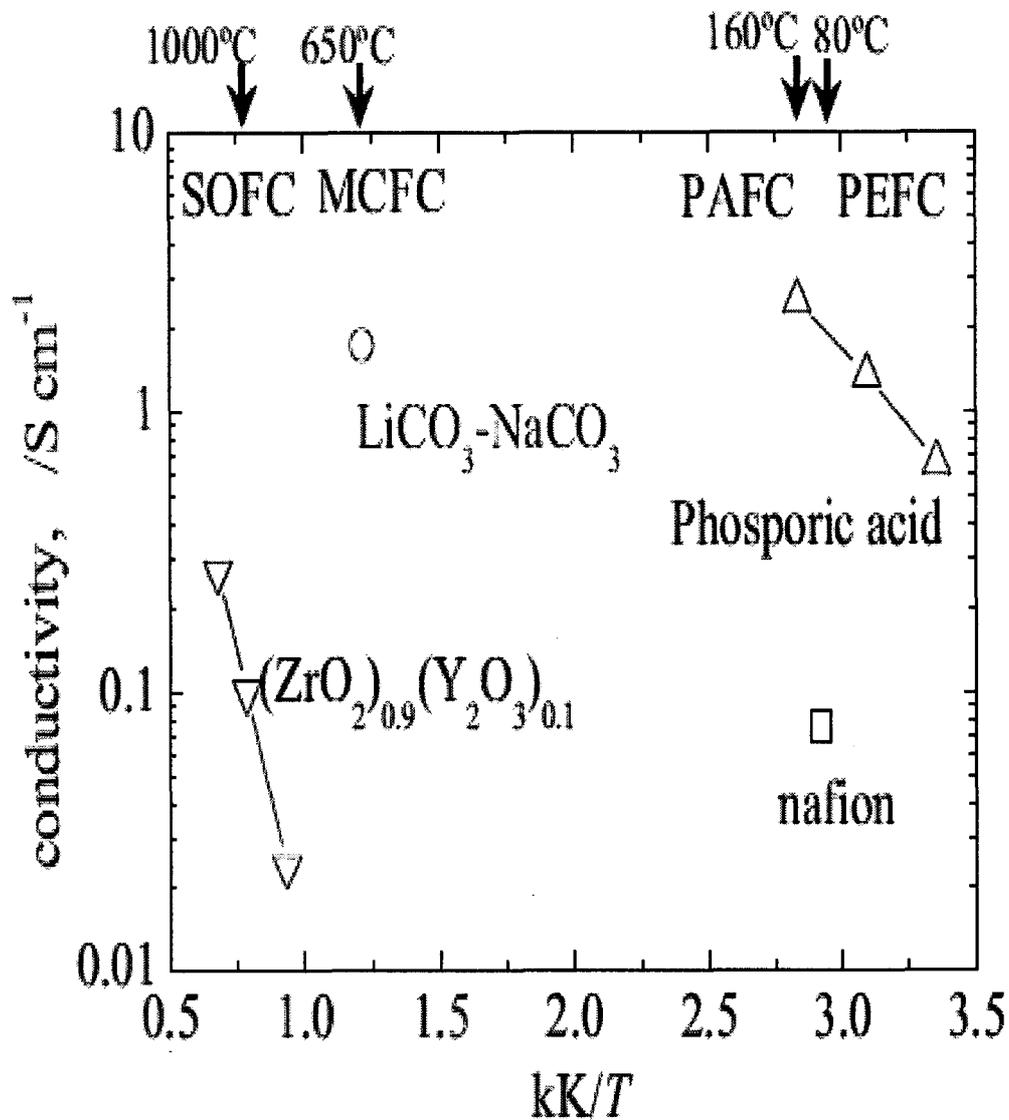
1. 세라믹 전해질 박막 특성

현재 고체산화물연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) 기술은 전해질에서 재료물질로 YSZ(yttria stabilized zirconia)를 사용하는 것은 잘 알려져 있다.

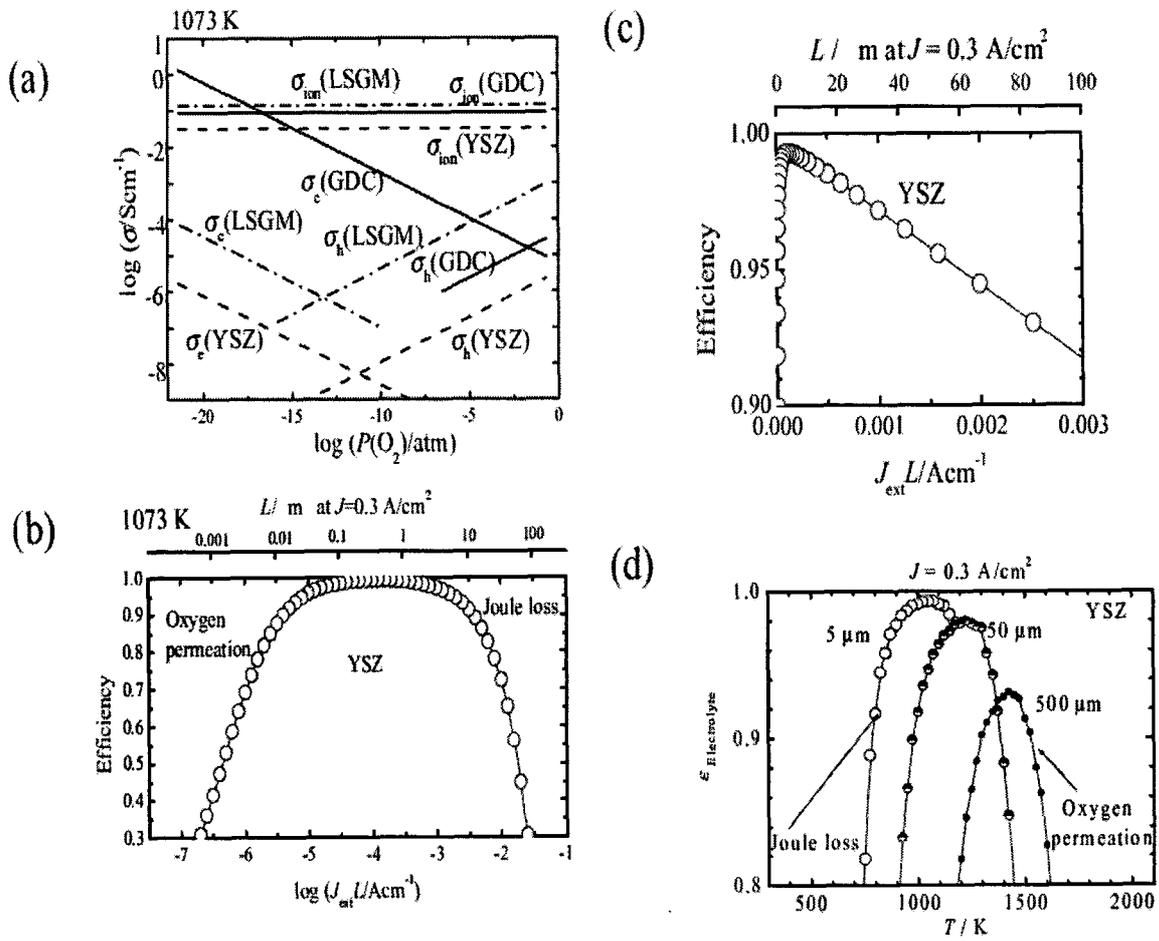
Yokokawa et al. 의 연구에서 [그림 2-12]은 각각의 연료전지에 사용되는 전해질의 이온 전도도를 비교한 것이다. 다시 말하면 인산을 사용하는 PAFC(phosphoric acid fuel cell), 고분자 전해질을 위한 PEFC(polymer electrolyte fuel cell), 리튬-칼륨(lithium-potassium)과 혼합된 탄산염(carbonate)을 사용하는 MCFC(molten carbonate fuel cell), 그리고 YSZ를 사용하는 SOFC(solid oxide fuel cell)을 비교한 것이다[19].

[그림 2-12]에서 보면 고체 전해질의 이온전도도는 액체 전해질보다 작다. YSZ의 전도도는 1000 °C에서 0.1 S/cm를 갖으며 높은 온도에서 운전해야 한다. 이러한 이유로 전해질의 움 손실을 감소시키기 위해 전해질을 박막화 하거나 새로운 제조 방법을 위한 기술을 필요로 한다.

전해질을 선택할 때 효율성의 감소를 측정하는데 가장 중요한 것은 Joule 손실이다. 이것은 전해질의 두께 또는 전류밀도(current density)에 비례한다. 또한 산소 침투에 의한 효율의 감소도 매우 중요하다. 왜냐하면 전해질에서 무시할 수 있는 전기전도도를 가져야만 한다. 이러한 손실은 전해질의 두께의 역으로 의존하는 것으로 보여 진다. 두 영향은 T. Kawada et al. 연구에서 [그림 2-13]을 보면 이온전도도와 전기전도도의 특성을 평가하였다. (b)와 (c)는 $\log(JL)$ 또는 JL 의 함수에서 공기와 H_2/H_2O 사이 800°C에서 효율의 감소를 보인다. 여기에서 J 은 산화물 이온 전류밀도(oxide ion current density) 그리고 L 은 전해질의 두께를 나타낸다. 여기서 효율은 전기로 전환되는 Gibbs 에너지를 기초로 하고 전기/결합 전도에 의해 야기되는 산소 침투와 전해질에서 줄 손실로 인한 이상적인 것으로부터의 편차를 의미한다. YSZ의 전기와 결합 전도도는 매우 작으며, 산소 침투는 매우 박막일 때 일반적으로 무시할 수 있다. [그림 2-13] (c)에서 효율의 감소는 JL 에 따라 증가하는 줄 손실이 가장 큰 이유이다. [그림 2-13] (d)는 50 μ m 두께에서 온도에 따른 효율의 감소에 대하여 소개하였다.



[그림 2-12] 주요 전해질의 이온 전도도 비교 ; PAFC에서 phosphoric acid, PEFC에서 nafion MCFC에서 mixed carbonate, SOFC에서 yttria stabilized zirconia[19].



[그림 2-13] a) YSZ(8% Y_2O_3 doped ZrO_2), GDC(20% $\text{GdO}_{1.5}$ doped CeO_2), and LSGM($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$)의 이온, 전자 그리고 홀 전도도, b) finite 이온 전도도(출손실)로 인한 효율 손실과 두께와 전류밀도의 logarithmic product에 따른 non-zero 전자 전도도 c) 두께와 전류밀의 product에 따른 효율 손실 d) 온도에 따른 정해진 두께에서 효율손실[19].

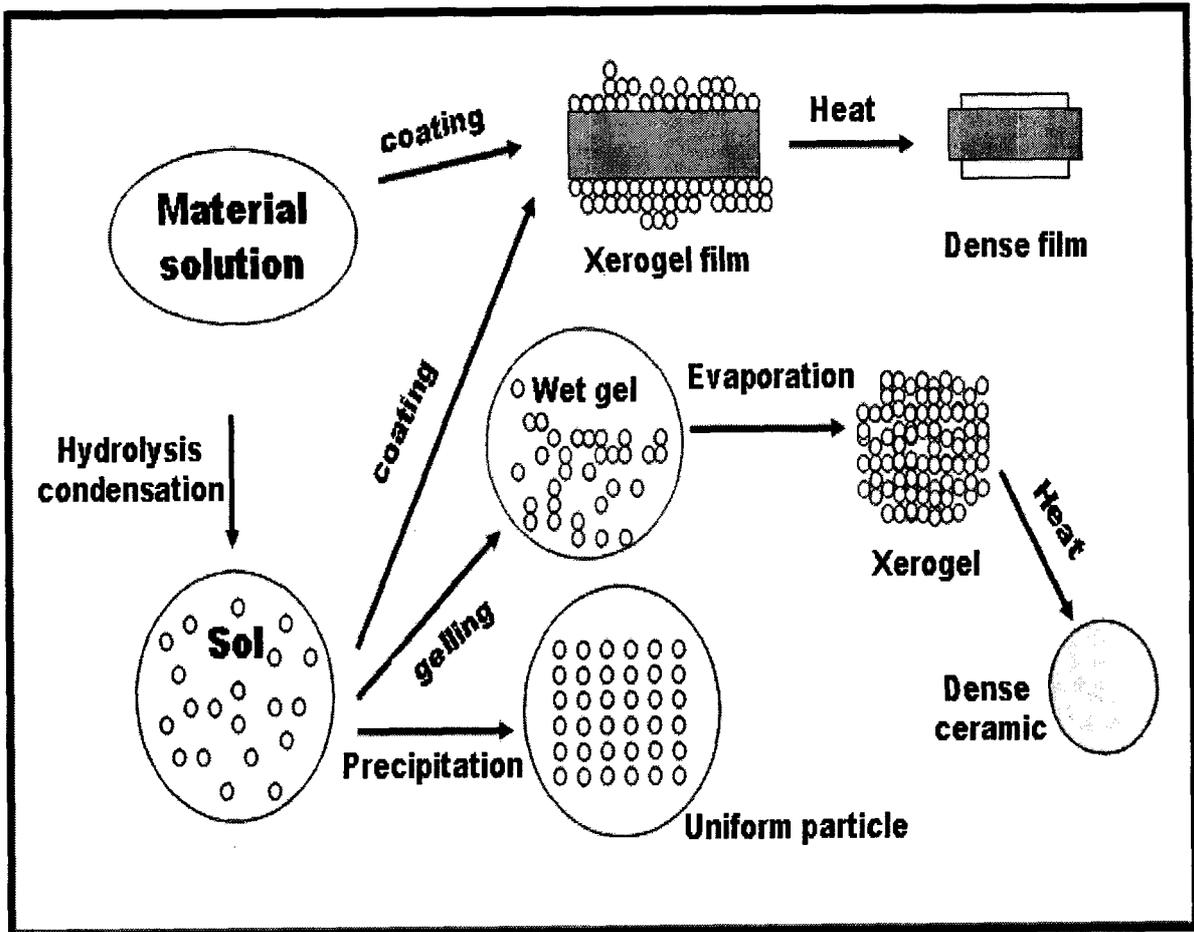
2. 졸-겔을 이용한 세라믹 제조

졸-겔법은 세라믹을 제조하는 새로운 접근 방법을 제시 한다. 졸을 형성하게 되는 분자 단위의 전구물(molecular precursor)을 사용하면 고체상의 망목이 수화-축합(hydroxylation-condensation) 반응을 통해 얻어진다. 따라서 무기중합(inorganic polymerization)에 관계된 화학반응을 잘 조절함으로써 세라믹의 초미세구조공정(ultrastructure processing)을 잘 제어할 수가 있다.

이러한 졸-겔법에 관한 연구가 활성화된 계기는 1975년경 Yoldas가 겔 모노리스를 제조하면서부터이다. 그 후로 많은 연구가 진행되고 있다.

졸-겔법이란 “졸겔세라믹(sol-gel derived ceramics)”를 제조하는 방법을 말한다. 다시 말해 졸에서 겔로 또 세라믹의 과정을 거치는 공정을 의미한다. 여기서 졸(sol)이란 일반적으로 1 ~ 100 nm 정도의 입자들로 이루어져 있어서 중력의 작용이 무시할 정도로 작아 반 데르 발스 인력이나 표면전하가 주로 작용하여 침전이 발생하지 않고 분산된 콜로이드 서스펜전을 말한다. 이러한 졸은 초기에 분말상의 입자들이 분산된 졸(particulate sol)이거나 혹은 화학적 반응에 의해 형성된 졸(polymeric sol)일 수가 있다. 졸-겔 세라믹을 제조하는 졸-겔 공정을 개략적으로 그림[2-14]에 나타내었다.

졸-겔 공정은 무기 또는 유기금속 전구체를 사용한다. 수용액 또는 유기 용매에서 전구체는 무기 고분자로부터 축합되고 가수분해 되어 M-O-M 화학결합으로 구성되어 진다.



[그림 2-14] 졸겔 공정도

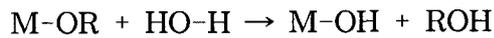
금속유기화합물(metal organic compound) 전구체로 할 경우

금속 유기화합물인 알콕사이드 $M(OR)_n$ 는 $X-OH$ 종과 다음과 같이 반응한다.



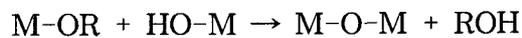
또한 졸의 제조에 있어서 알콕사이드를 출발 물질로 할 경우 다음 3가지의 일반적인 반응을 거친다.

① 가수분해 (hydrolysis)

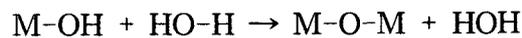


② 축합반응(condensation)

- Alcoxolation



- Oxolation

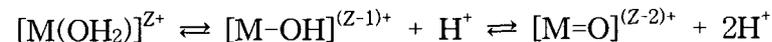


이들 반응에 의해 형성된 졸 입자들은 중축합(polycondensation)에 의해 oligomer로 성장하게 된다.

무기화합물을 전구체로 할 경우

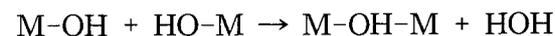
무기 전구체에서, 가수분해는 hydroxo($M-OH$) 또는 oxo($M=O$) 리간드의 aquo($M-(OH_2)$) 이온으로부터 양이온의 제거에 의해 일어난다. 축합 반응은 가교(bridging) hydroxyl($M-\mu(OH)-M$) 또는 oxo($M-O-M$) 화학결합의 구조로 생기는 hydroxo 리간드를 포함한다.

① 가수분해 (hydrolysis)

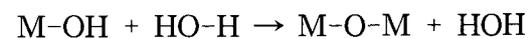


② 축합반응(condensation)

- Olation



- Oxolation



무기 또는 유기금속 전구체에서, 다분자 구조의 성장은 가수분해정도와 금속의 배위수 혹은 기능성기의 존재 등에 의하여 구조성장이 달라진다.

무기물 전구체의 경우, 가수분해정도는 pH에 의하여 조절된다. 동시에, 유효한 기능성은 단일 혹은 다수의 음이온과 결합하여 가수분해를 감소시키는 역할을 한다.

유기금속 전구체의 경우, 가수분해 정도는 H_2O/M 의 비와 촉매의 농도로 조절이 가능하다. 리간드로 개질된 알콕사이드는 축합반응 조절 및 유효 기능성 기의 감소에 이용된다.

이렇게 형성된 졸은 그 분산매인 용액의 제거에 의해 겔로 전이된다. 졸과는 달리 유동성이 상실된 겔을 열처리하여 일반적으로 세라믹을 만든다. 일반적으로 중합겔(polymeric gel)은 공유결합에 의해 연결되므로 기계적 힘에 의해 재분산이 되지 않는 비가역적이고 영구적인 겔로서 화학적 겔로 볼 수 있다. 반면에 반 데르 발스힘에 의해 형성되는 입자겔(particulate gel)은 분산이 가역적이므로 물리적 겔이다.

겔화를 일으키는 축합반응 또한 숙성(aging) 동안 자발수축을 일으키며 겔을 강하고 단단하게 하면서 겔화점이 지난 후에도 계속된다.

자발수축(syneresis)은 겔의 기공으로부터 액체를 방출함으로써 발생하는 겔 망목의 수축현상으로 겔화를 일으키는 축합반응에 의해 일어나는 것으로 여겨진다. 숙성과정 중에 여러 형태의 상전이가 일어나는데, 비정질인 수많은 겔과 수산화물의 침전은 용해와 재석출에 의해 구조의 재배열이 일어나 결정질이 된다. 이러한 숙성 중에 일어나는 구조적 변화는 건조과정 중에 중요한 영향을 준다. 즉, 건조과정에서 생기는 모세관력은 겔의 계면 면적에 비례하는데 조대화에 의해 이 면적이 작아지므로 건조 중에 발생하는 최대 압력도 작아진다. 겔 망목이 더 단단하고 강할수록 모세관력에 견디는 힘이 커지고 따라서 숙성시킨 겔은 수축되고 균열도 더 적다. 또한 치밀화 과정이 계면에너지를 구동력으로 하므로 겔의 구조가 소결거동에도 영향을 미친다. 즉, 결정질 겔이 동일 조성의 비정질 겔보다 매우 느리게 소결된다. 따라서 소결시 숙성과정중의 상전이는 매우 중요하다.

다공성 물질의 건조과정은 몇 단계로 구분된다. 첫째로 소지는 증발하는 액체의 양만큼 수축하며 액체-기체의 계면은 소지의 표면에 존재한다. 두 번째 단계는 소지가 수축하기에는 너무 단단하여 표면 부근에 공기로 채워진 기공들을 남기면서 액체가 내부로 들어가기 시작하는 것이다. 마지막으로 액체가 포켓 속으로 고립되고 건조는 소지 내에 존재하는 액체의 증발과 외부로의 증기의 확산에 의해서만 건조가 진행된다. 겔의 건조과정은 졸-겔 세라믹스 제조의 가장 큰 문제점의 하나이다. 일반적으로 모세관력의 차이로 인한 균열을 방지하기가 매우 어렵다. 균열이 없는 겔의 건조방법으로서 장시간 건조하거나, 습기분위기의 조절에 의한 건조 또는 건조조절제(Drying Control Chemical Additive.

DCCA)의 첨가에 의한 기공크기 및 분포의 조절을 유도함으로써 균열을 방지해 보려는 시도 등이 행해지고 있다.

소결(sintering)은 계면에너지를 구동력으로 하는 치밀화 과정이다. 물질은 점성유동(viscous flow)이나 확산(diffusion)에 의해 기공을 제거하기 위해 이동하며 고체-기체간의 계면 면적을 감소시킨다. 즉, 비정질재료는 점성유동에 의해 소결되며 결정질재료는 확산에 의해 소결된다. 따라서 각 재료가 따르는 소결경로와 물질전달 속도 사이의 관계 그리고 구동력이 매우 다르다. 겔의 경우 겔 면적이 매우 커서 물질이동 과정이 매우 느린 상당히 낮은 온도에서도 충분히 소결할 수 있는 구동력을 가진다. 겔의 치밀화 동력학은 탈수산기(dehydroxylation)과정과 구조적 이완(structural relaxation) 과정이 동시에 진행되어 매우 복잡하다. 이러한 사실은 보다 더 빨리 가열하면 더 낮은 온도에서도 완전히 치밀화 시킬 수 있다는 주목할 만한 결과를 얻게 된다. 결정질 겔의 경우 결정립 성장(grain growth)과 상전이 과정이 더 복잡하게 일어난다. 결정질 재료의 치밀화 동력학은 더 느리고 훨씬 더 미세구조에 의존한다. 상전이 중에 생긴 광범위한 결정립 성장과 함께 겔의 낮은 성형밀도(green density)가 정제된 소결이 될 수가 있다. 따라서 겔이 비정질일 때 소결하여 완전히 치밀화가 된 후 결정화를 시키는 것이 유리하다.

3. 졸-겔 습식 코팅법

SOFCs에서 안정화된 ZrO_2 전해질은 일반적으로 다결정의, 치밀한 필름이나 층으로 제조되었다. SOFCs 제조를 위한 얇은 ZrO_2 전해질 층을 만들기 위해서 여러 가지 공정이 발전되었다. 이러한 공정은 미립자적 방법이나 코팅과 같은 증착방법에 기초한다. 미립자적 접근은 고온에서 원하는 형태와 밀도로 ZrO_2 분말을 성형한다. 미립자적 접근의 실험은 테이프 캐스팅과 테이프 캘린더링이 있다. 증착 접근은 화학적이나 물리적 공정으로 기판이나 지지체에 박막을 형성하는 것이다. 증착 접근의 실험은 electronically vapor deposition(EVD)과 plasma spraying, CVD(Chemical Vapor Deposition)이 있다. 그러나 이러한 방법들은 막형성 속도가 느리고 제조단가가 비싸 대량생산에 적합하지 못하다는 문제점을 갖는다.

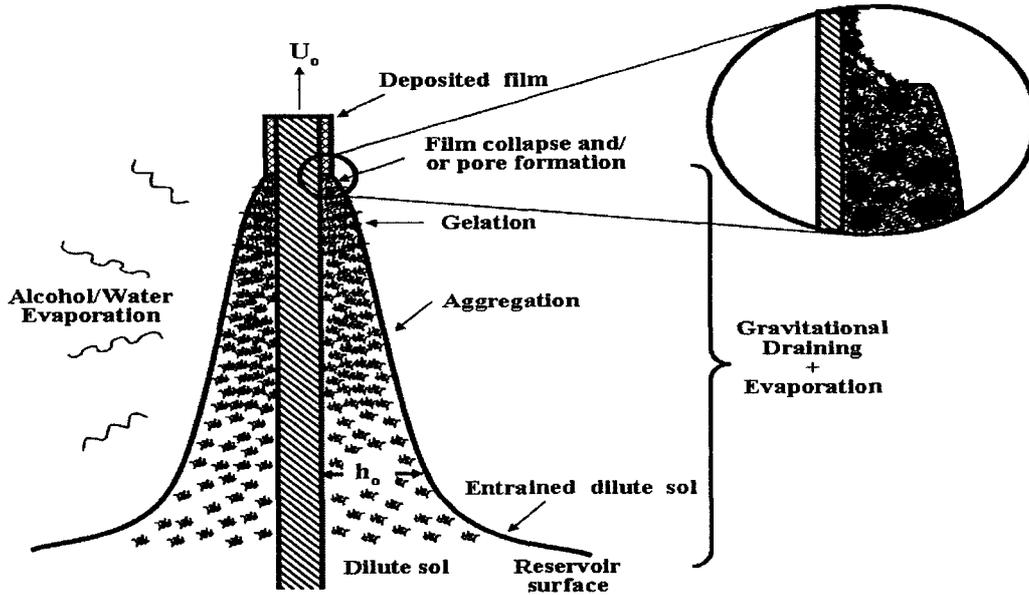
박막을 형성하는데 사용되는 딥코팅은 졸-겔 기술에서 오래전부터 사용되는 일반적인 코팅 방법으로, Jenaer Glaswerk Schott와 Gen의 실리카 필름에 대한 특허로 알려지게 되었다.

딤코팅은 일반적으로 지지체를 그림에서 보듯 U_0 의 속도로 수직으로 잡아당겨서 코팅되는 방법이다. 졸의 액체에서 올려지는 지지체는 두 개의 자유 표면으로 분리되는데([그림 2-15] a), 하나는 끌어올려지는 점성이 있는 표면층과 졸이 담긴 용액으로 다시 돌아가는 외부층으로 구분된다. 이때 용매는 기화되고 건조되어진다. 박막은 기화로 인한 농축의 진행과, 뒤에 일어나는 응집(aggregation), 겔화(gelation) 그리고 마지막으로 건조된 겔 또는 제로겔(xerogel) 형태로 건조에 의해 형성된다.

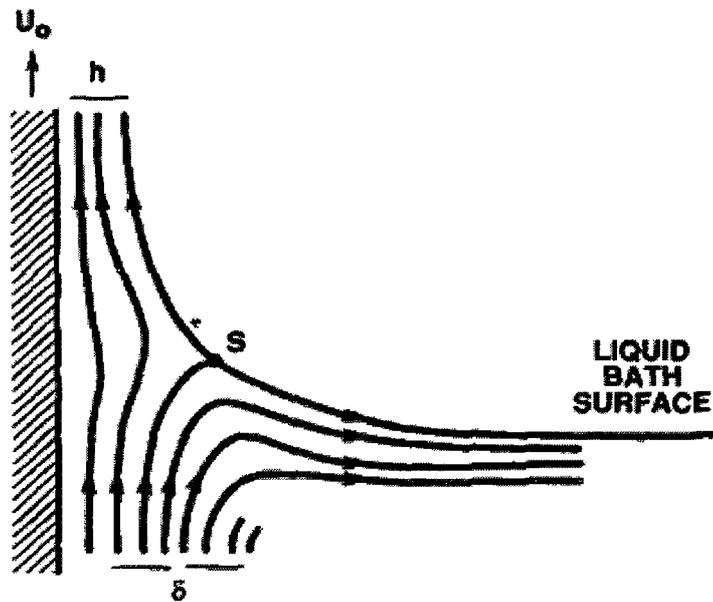
Landau와 Levich의 막 두께에 대한 관계식

$$h_0 = 0.94 (\eta U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$

h_0 는 두께, U_0 는 지지체를 당기는 속도, η 는 졸의 점도, ρ 는 졸의 밀도, γ_{LV} 는 표면 장력, g 는 중력 가속도이다. 위의 관계식을 통해서 졸의 점도와 지지체를 당기는 속도가 작을수록 박막이 되고, 졸-겔의 필름 두께는 viscous drag($\propto \eta U_0/h$), 중력 (ρgh), 그리고 액체-기체 표면 장력(γ_{LV})에 의해 결정된다[33].



(a)



(b)

[그림 2-15] a) 용매 기화와 계속되는 축합 반응에 의해 수반된 탈수의 결과로써 구조적 성장의 연속 단계를 나타내는, 정상상태 딥코팅 공정의 모식도.

b) 딥 코팅 동안 흐름 패턴(유선)의 세부도. δ 는 경계 층, 그리고 h 는 유체막의 두께, S는 stagnation point[33].

제 4 절 연료전지용 공기극의 재료

1. 공기극의 요구조건

공기극의 주된 역할은 산소의 전기화학적 환원에 필요한 반응 자리를 제공하는 것이다. 공기극이 가져야 할 조건은 전극 재료와 스택 디자인에 따라서 특별한 요구조건을 필요로 하기도 하지만, 일반적인 공기극이 가져야 할 조건은 다음과 같다.

① 안정성(stability)

공기극은 산화분위기에서 화학적, 열적, 구조적으로 안정해야 한다. 오랜 기간 사용하는 동안 미세구조가 변하거나, 부피 변화를 일으키는 상 변화가 일어날 경우 전지의 성능이 감소하는 문제를 야기하게 된다.

② 전도도(conductivity)

공기극은 작동온도의 산화분위기에서 전자의 흐름을 원활하게 하기 위해서 높은 전자 전도도를 가져야 한다. 저항손실을 최소화하기 위해서는 전도도는 높을수록 유리하지만, 일반적으로 전자전도도가 100 S/cm 이상인 물질이어야 한다. 전자전도도만을 가지는 물질 보다는 산소 이온전도도도 동시에 나타내는 물질로 산소전극을 만드는 것이 유리한데, 이온전도도도 0.1 S/cm 정도를 나타내는 것이 전극의 성능을 향상시키는데 좋다.

③ 촉매 활성(catalytic activity)

공기극은 산소 분자의 해리와 산소의 전기화학적 환원에 필요한 분극을 낮추기 위해서 흡-탈착 반응을 도와주는 높은 촉매 활성을 가져야 한다.

④ 기공도(porosity)

반응 자리로 산소 분자의 이동을 원활하게 하기 위하여 충분한 기공도를 유지하여야 한다. 기공도가 낮게 되면 물질 이동에 제약을 받게 되고, 기공도가 너무 커지면 기계적 강도가 줄어드는 문제가 발생하게 된다.

⑤ 열팽창 계수 (thermal expansion coefficient)

공기극과 다른 전지 구성요소와의 열팽창 계수는 유사하여야 한다. 상온에서 전지의 작동온도 뿐만 아니라, 연료전지의 제조 온도까지도 유사한 열팽창 계수를 가져야 깨짐이나 분리를 방지할 수 있다.

⑥ 적합성(chemical compatibility)

공기극은 작동온도 뿐만 아니라, 연료전지의 제조 온도에서도 다른 전지 요소와 화학적으로 반응을 하지 않는 적합성을 가져야 한다. 이웃하는 전지 요소와 산소 전극의 화학적 상호반응이나 원소의 이동은 안 좋은 성질을 나타내는 이차상의 형성, 열 팽창 계수의 변화, 전해질 내부에 전자 전도도의 형성을 유발하기 때문에 가능한 줄일 필요가 있다.

⑦ 기 타

위에서 열거한 여러 가지 요구조건 이외에도 충분한 기계적 강도를 가져야 하고 원하는 미세구조를 가지는 필름의 형태로 제조될 수 있어야 한다.

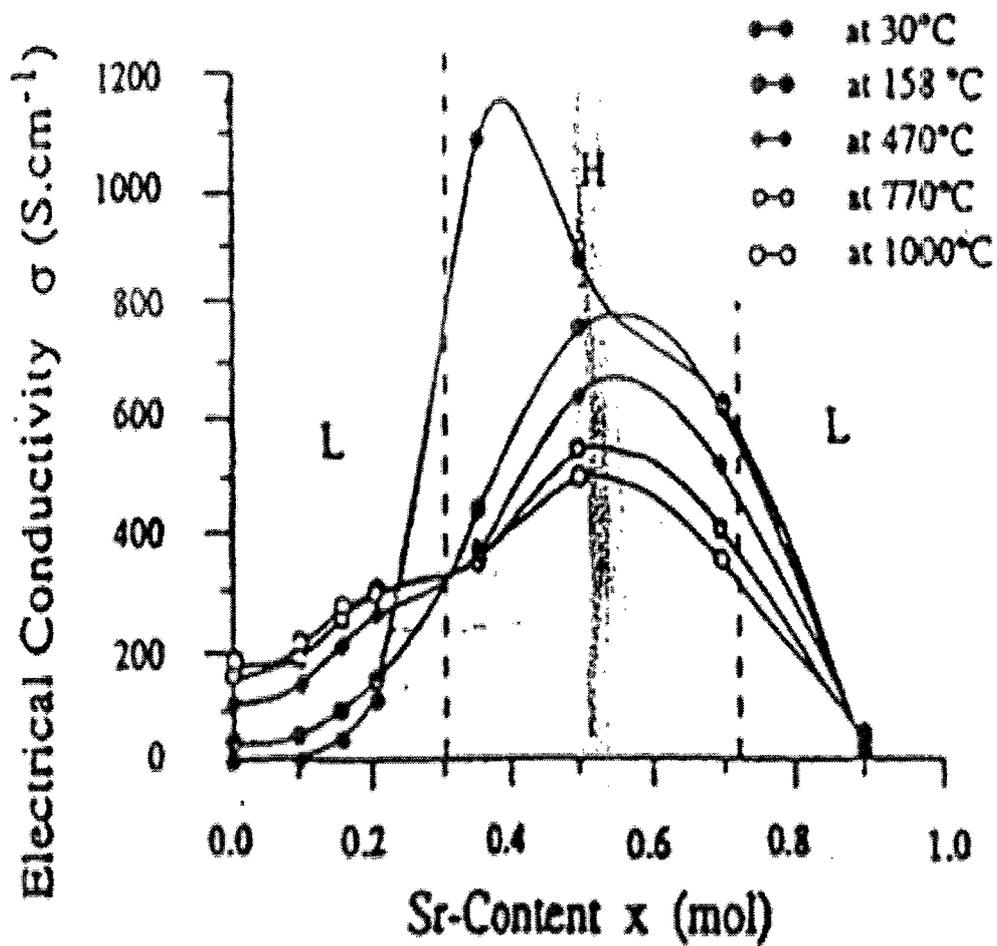
2. 공기극 재료

초기의 연료전지의 공기극으로는 Tin-doped In_2O_3 가 사용되었다. 이물질은 연료전지의 작동 조건에서 뛰어난 전기 전도도를 보였고 화학 증착법으로 막의 형태로 제조가 가능하고 5000여 시간 동안 만족할만하게 작동하였다. 하지만 In_2O_3 가 비싸고 열역학적으로 불안정한 특성이 있어서 페로브스카이트 물질로 대체되었다. 이후 연구된 공기극 물질은 ① 페로브스카이트 구조를 가지는 단일물질, ② 전해질에 전이원소를 도핑한 혼합전도체, ③ 단일물질과 전해질과의 복합체 등으로 구분할 수 있다.

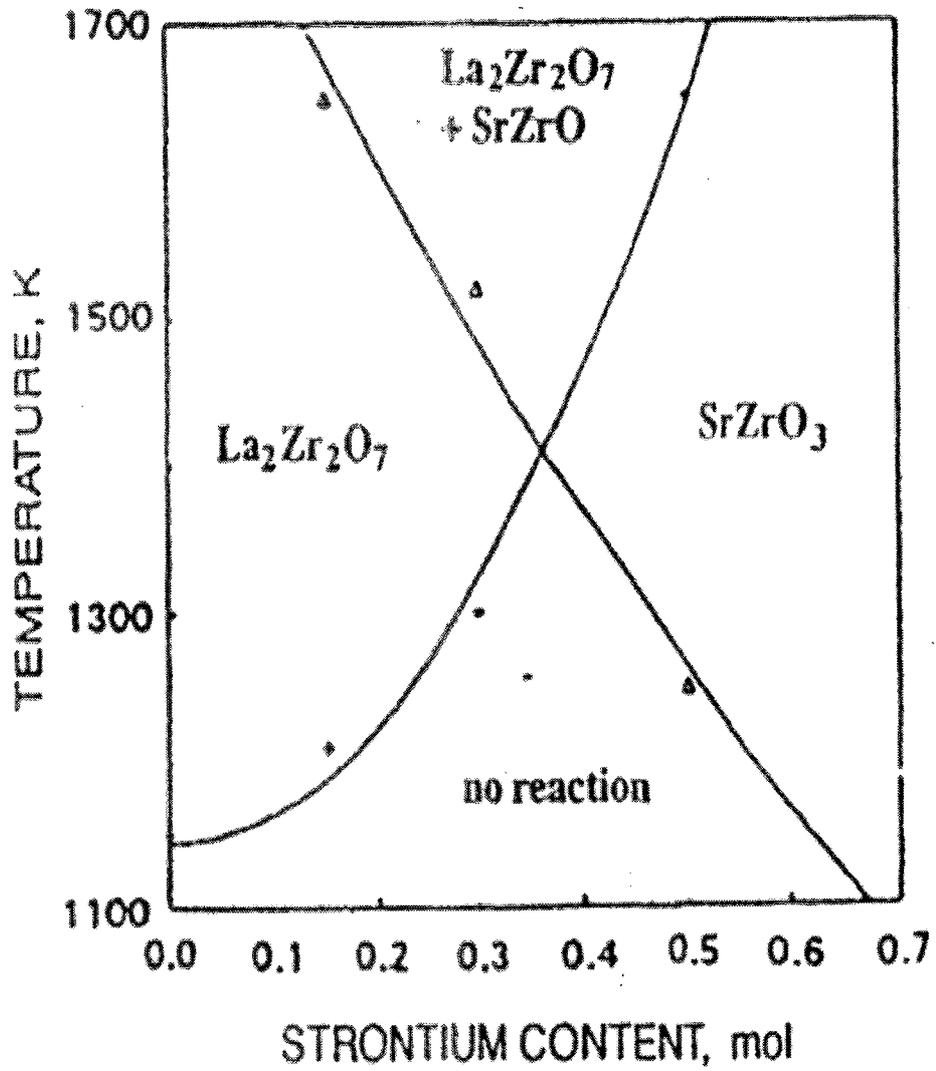
가. 단일물질

여러 가지 물질 중에서 ABO_3 의 페로브스카이트 구조를 가지는 물질이 산소전극의 요구조건을 잘 만족시킨다. 페로브스카이트 구조에서 A는 희토류 원소이고 B는 Fe, Ni, Co, Mn 등의 전이금속이다. 대부분의 경우 알칼리 토금속(Sr^{2+} , Ca^{2+})을 희토류 원소에 부분적으로 치환한다. 여러 알칼리 토금속 중에서 Sr^{2+} 을 치환한 경우에 전기전도도의 향상이 가장 커지고, Sr을 도핑하면 여러 가지 물성이 변화하게 된다.

[그림 2-16]에 보이는 것처럼 Sr의 도핑이 증가할수록 전기 전도도는 증가하며, 도핑이 50 mol%일 때 최대의 전기 전도도를 나타낸다. 하지만 Sr의 도핑이 증가할수록 열팽창계수가 증가하게 되고[20], [그림 2-17]에 보이는 것처럼 LSM과 YSZ전해질의 계면에서 반응성이 증가하여 LaZr_2O_7 또는 $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 등의 pyrochlore상이 형성되므로 도핑의 양을 최대 전기전도도를 보이는 양까지 증가시키지 못하게 된다[20][21].

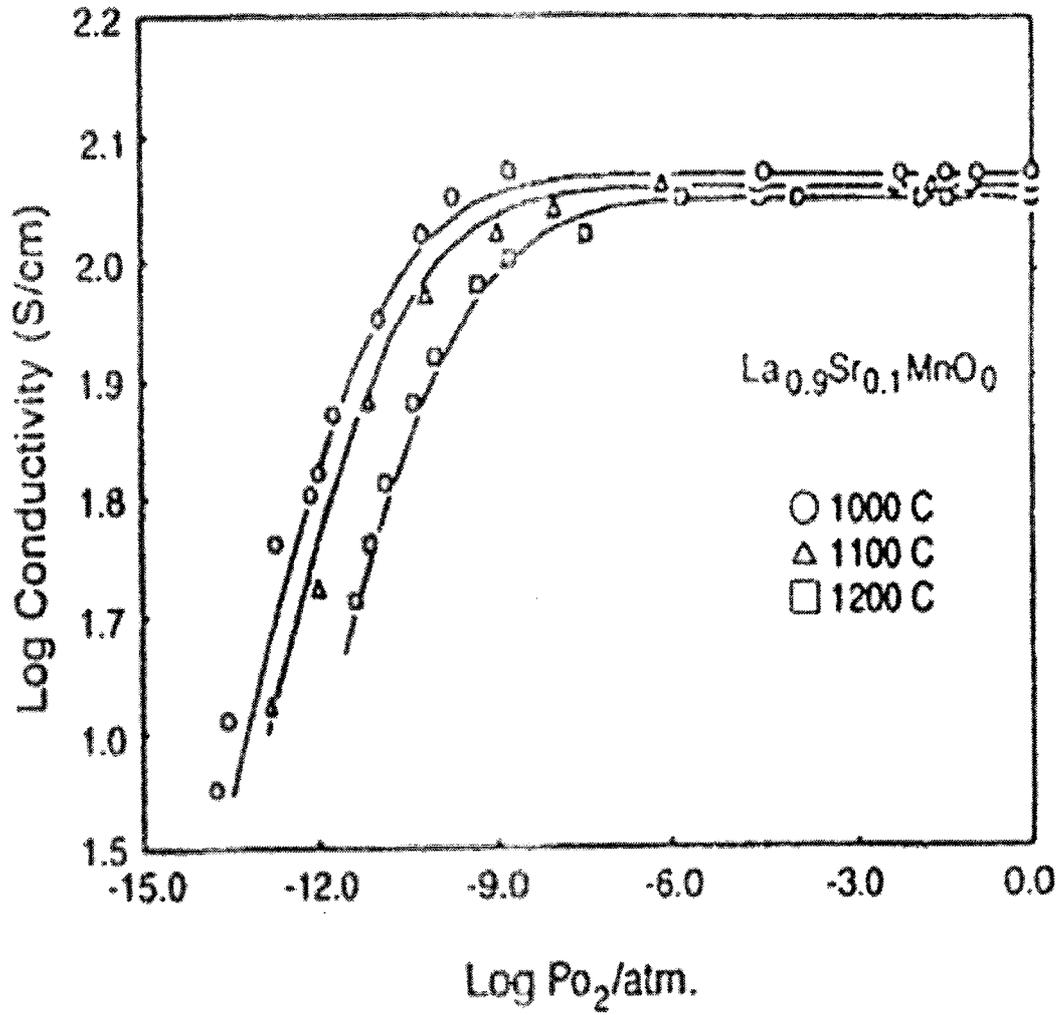


[그림 2-16] $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 조성에 따른 전기전도도[20].



[그림 2-17] 다른 온도에서 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 과 YSZ로부터 형성된 반응 생성물을 나타내는 도표[20][21].

단일 물질로 YSZ 전해질의 공기극 재료로 많이 연구된 LSC와 LSM의 특성을 비교해 보면 다음과 같다. LSC는 높은 전기 전도도(1000 °C에서 10^3 S/cm)를 가지고 산소 이온 전도도(800 °C에서 10^{-1} S/cm)가 YSZ의 산소 이온 전도도(800 °C에서 $10^{-1.5}$ S/cm)보다 높은 값을 보이며 혼합전도 특성을 가진다. 하지만 1000 °C에서 산소분압이 10^{-7} atm이하인 영역에서 상의 안정성이 떨어지는 문제가 있고, 시편제조 공정이나 전지의 작동온도(800 ~ 1000 °C)에서 전해질인 YSZ 와 쉽게 계면반응을 일으켜 이온전도도가 낮은 pyrochlore상이 형성되고 전해질과 전극사이의 계면에서 산소이온 전도도가 떨어지게 된다. 이러한 pyrochlore상의 형성은 전극, 전해질, 산소가 만나는 TPB를 감소시켜 산소 환원 반응의 과전압을 증가 시켜 연료전지의 작동성능을 지속적으로 감소시키는 문제를 야기 시킨다. 이에 비해 LSM은 LSC보다 낮은 전자전도도(1000 °C에서 10^2 S/cm)를 갖고 YSZ 전해질과 계면반응을 일으키기는 하지만, LSC보다 더 높은 온도(>1200 °C)에서 전해질과의 계면반응이 나타나며, 이러한 반응은 A-자리를 deficient하게 함으로써 줄일 수 있다. 또한 [그림 2-18]에 보이는 것처럼 1000 °C에서 산소분압이 10^{-14} atm인 영역에 까지 상의 안정성이 있어 LSC보다는 넓은 산소분압 영역에서 안정성을 보인다. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 의 경우 열팽창계수가 17.7×10^{-6} /K 이기 때문에 YSZ (10.9×10^{-6} /K)와 상당한 차이를 보이는데 반해 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 은 열팽창계수가 12.0×10^{-6} /K으로 전해질과 유사한 값을 갖는다. 이러한 이유로 YSZ를 전해질로 사용하는 연료전지의 공기극으로 LSM이 LSC보다 좋은 응용성을 보이며 많이 연구되었다[21].



[그림 2-18] 다양한 온도에서 산소분압에 따른 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 전기 전도도[21].

YSZ를 전해질로 사용하는 전지의 경우 작동 온도가 900 ~ 1000 °C 정도로 높기 때문에 전극과의 반응이나 전극 재료 선택에 문제가 있어서 작동 온도를 낮추기 위하여 doped-CeO₂인 SDC, GDC(Gd-doped ceria)나 La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO₃(LSGM) 등의 전도도가 높은 전해질이 연구되고 있다. 이러한 전해질의 산소전극으로 많이 연구되고 있는 재료도 페로브스카이트 구조를 가지는 물질이다.

YSZ 전해질의 공기극으로는 LSM이 가장 뛰어난 특성을 나타냈지만, doped-ceria 전해질의 경우 LSM보다는 LSC, SSC, La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃(LSCF), LSCF-GDC복합체 전극 등이 더욱 우수한 전극 특성을 보이고 있다. LSM은 높은 촉매 활성을 가지는데, 연료전지의 작동온도가 낮아지면 촉매 활성이 감소하기 때문에 전극 특성이 감소하게 된다. LSCF 전극 재료의 하소 온도를 낮추고 소결 시간을 줄임으로써 A-자리를 deficient하도록 하여 계면 저항을 줄일 수 있었고, 서로 다른 반응속도 결정 단계를 가지는 LSCF와 GDC를 복합체 전극으로 제조하여 LSCF는 전하 이전과 표면 반응을 위한 자리를 제공하고 GDC는 물질 이동을 원활하게 함으로써 계면 저항을 줄이려는 연구도 행해졌다. Doped-ceria 전해질의 공기극에서는 대부분의 반응속도 결정 단계가 전하 이전 반응이지만, 낮은 산소분압 영역에서 LSC는 확산에 의한 과전압이 발생하기도 한다.

LSGM 전해질의 공기극으로는 LSM, LSC, SSC 등이 연구되고 있다. SSC를 공기극으로 사용하고 0.5 mm 두께의 LSGM 전해질을 사용한 전지의 전력밀도(power density)가 800°C에서 0.58 W/cm² 정도로 나타났고, 이 값은 같은 조건에서 YSZ를 전해질로 사용한 연료전지의 파워밀도보다 훨씬 큰 값이다. Doped-ceria 전해질과 마찬가지로 LSM보다는 LSC가 LSGM전극의 경우에 더 낮은 전극 과전압 값을 보이고 있지만, 실제로 응용을 위해서는 전해질과의 열팽창 계수의 차이 등의 문제점을 고려해야 한다.

나. 전해질에 전이금속이 도핑 된 혼합전도체

단일 물질인 LSM은 산소 이온전도도가 낮고, 산소환원을 위한 전자의 이동이 전해질, 전극, 산소가 만나는 TPB영역으로 제한되게 된다. 산소전극을 혼합 전도체로 만들면 전극전체에서 전자 이동이 일어나므로 전극의 분극손실을 줄일 수 있으므로, 전해질에 전이금속을 도핑한 단일상의 산소전극 물질에 대한 연구가 행해졌다. LSM은 고온의 전지 제작온도에서 전해질과 계면반응을 일으켜 pyrochlore상을 형성하지만, 전이금속이 도핑된 YSZ는 YSZ전해질과 매우 뛰어난 적합성을 가진다. 도핑된 전이금속은 Ti, Ce, Mn, Tb, 등이 연구되었고, 도핑된 원소가 입계에 분리되어 전자 호핑으로 인한 p-형 전도도를 나

타내게 된다. 하지만 대부분의 물질이 고용한계 값이 작고, 이 고용한계 범위의 조성에서 전자전도도의 증가가 산소전극에서 산소이온의 전기 화학적 환원에 필요한 전자 흐름을 유지할 만큼 충분하지는 않다.

다. 복합체 물질

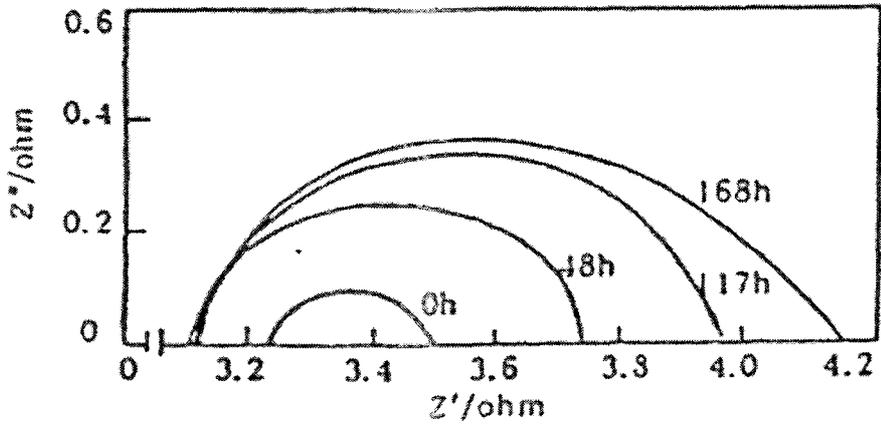
전극을 혼합 전도체로 만드는 방법에는 전해질 물질에 전이금속을 도핑하여 단일상의 물질을 만드는 방법 이외에 단일 물질인 LSM과 YSZ 전해질의 이상(two-phase)복합체로 만드는 방법이 가장 많이 연구되었고 일부는 상용화된 제품에 사용되고 있다.

단일물질의 전극은 고온에서 오랜 시간동안 작동하면서 입자의 소결이 일어나게 되어 폐쇄기공을 형성하게 되고 형성된 폐쇄기공이 커패시턴스로 작용하게 되어 전극의 특성이 시간이 지남에 따라 감소하게 된다. LSM과 YSZ를 복합체로 만들 경우 YSZ가 LSM 입자의 성장을 억제하여 전극특성 감소를 방지할 수 있고, 단일 상의 전극물질과 마찬가지로 전극내부에 넓은 TPB 영역이 형성되므로 전극의 전도도가 증가하게 되어 분극 손실이 줄어들게 된다. [그림 2-19]은 Ca^{2+} 이 치환된 $LaMnO_3$ 와 YSZ 전해질에서 단일물질을 전극([그림 2-19] a)과 복합체 전극([그림 2-19] b)을 사용하였을 때, 시간의 경과에 따른 각각의 전극에서 분극 저항과 전극 분극의 변화를 나타낸 것이다. 단일물질 전극의 경우 시간이 경과함에 따라 분극 저항 값이 크게 측정되었으나, 복합체 전극의 경우 시간에 따라 전극 분극의 변화하지 않는 것으로부터 복합체 전극을 사용하였을 때 전극의 특성감소를 원천적으로 줄일 수 있음을 알 수 있다. 또한 LSM과 YSZ의 비율을 조절하여 열팽창 계수를 전해질의 값과 유사하게 만들 수 있는 장점도 있다[22].

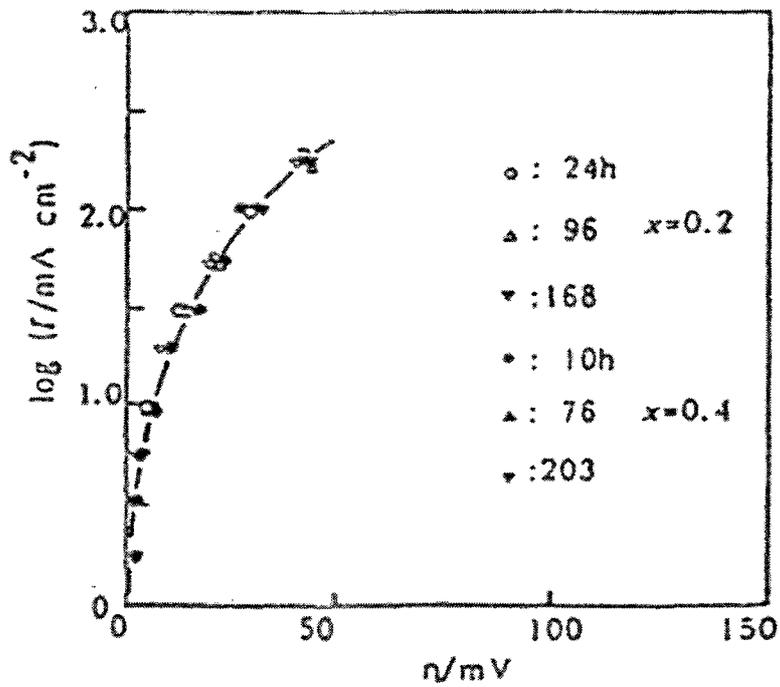
[그림 2-20] 복합체 전극을 이루는 LSM과 YSZ의 종류에 따른 분극 저항(R_p)의 값을 나타낸 것이다. 가는(fine) 입자의 LSM이 굵은(coarse) 입자의 LSM보다 YSZ와의 복합체 전극을 만들었을 때, 분극 저항의 감소가 큼을 알 수 있다. 또한 세 번째 그룹에 나타난 것처럼 가는 입자와 굵은 입자의 LSM을 섞었을 때, 분극 저항이 작게 측정되었고, YSZ의 양이 20%에서 40%로 증가함에 따라서 작은 분극 저항을 보였다. 샘플 G와 I를 비교해 보았을 때, Mn의 첨가가 분극 저항을 줄이는 것으로 나타났다. LSM/YSZ 복합체 전극에서 두 물질간의 부피비에 따른 전극 전도도의 값은 전극의 미세구조와 두께 등에 따라서 다르지만 대체적으로 두 물질의 부피비가 1:1정도 일 때 가장 큰 전극 전도도를 보인다고 보고되고 있다[23].

[그림 2-21]은 공기극의 두께에 따른 전극의 과전압 값의 변화를 보여주고 있다. 전극

두께의 전극 분극에 대한 영향은 전극의 기하학적 형태, current collector의 종류, 기공도와 전극의 green density에 따라서 달라지기는 하지만, 전극의 두께가 대략 20 ~ 25 μm 일 때 최소값을 나타내고 있고, 이때 800 $^{\circ}\text{C}$, 100 mA/cm^2 의 전류밀도에서 전극 분극 값은 수십 mV 로 보고 되고 있다[24].

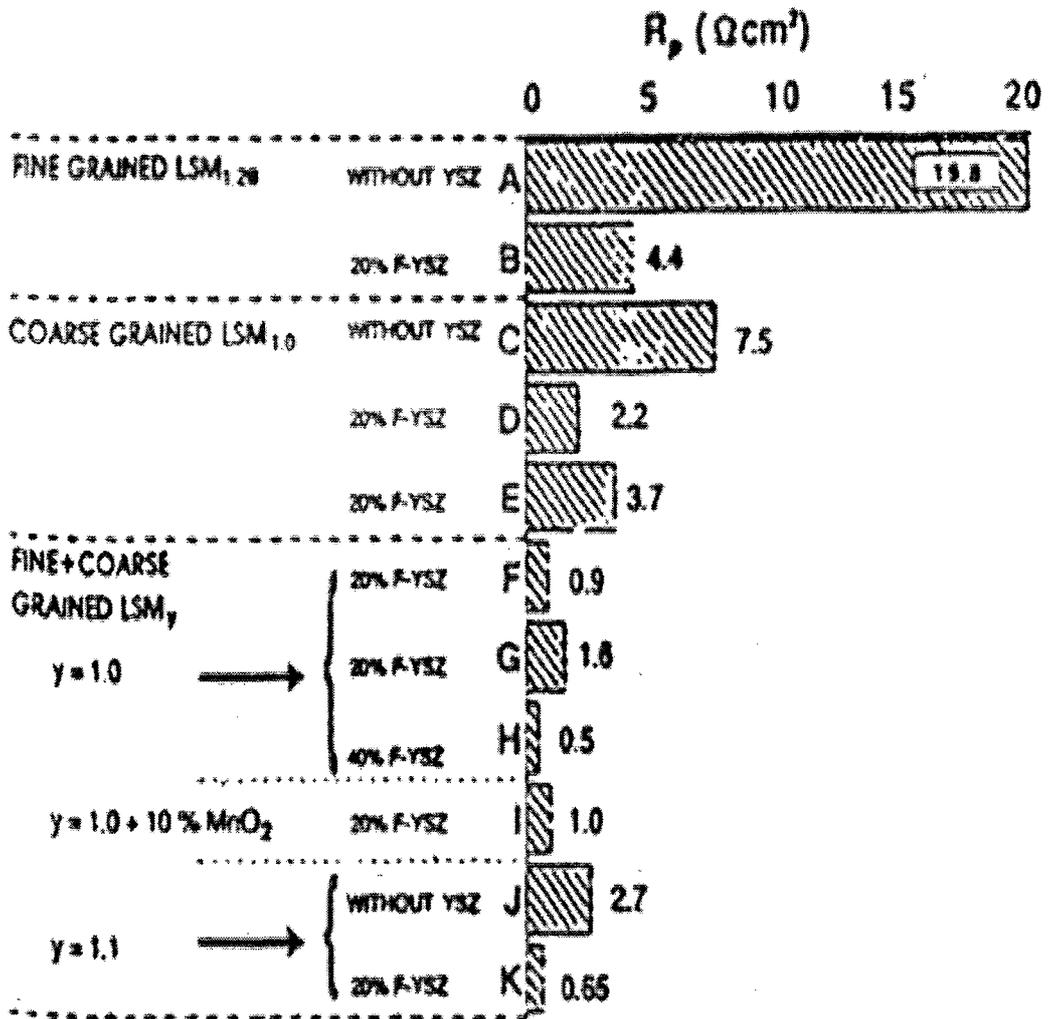


(a)

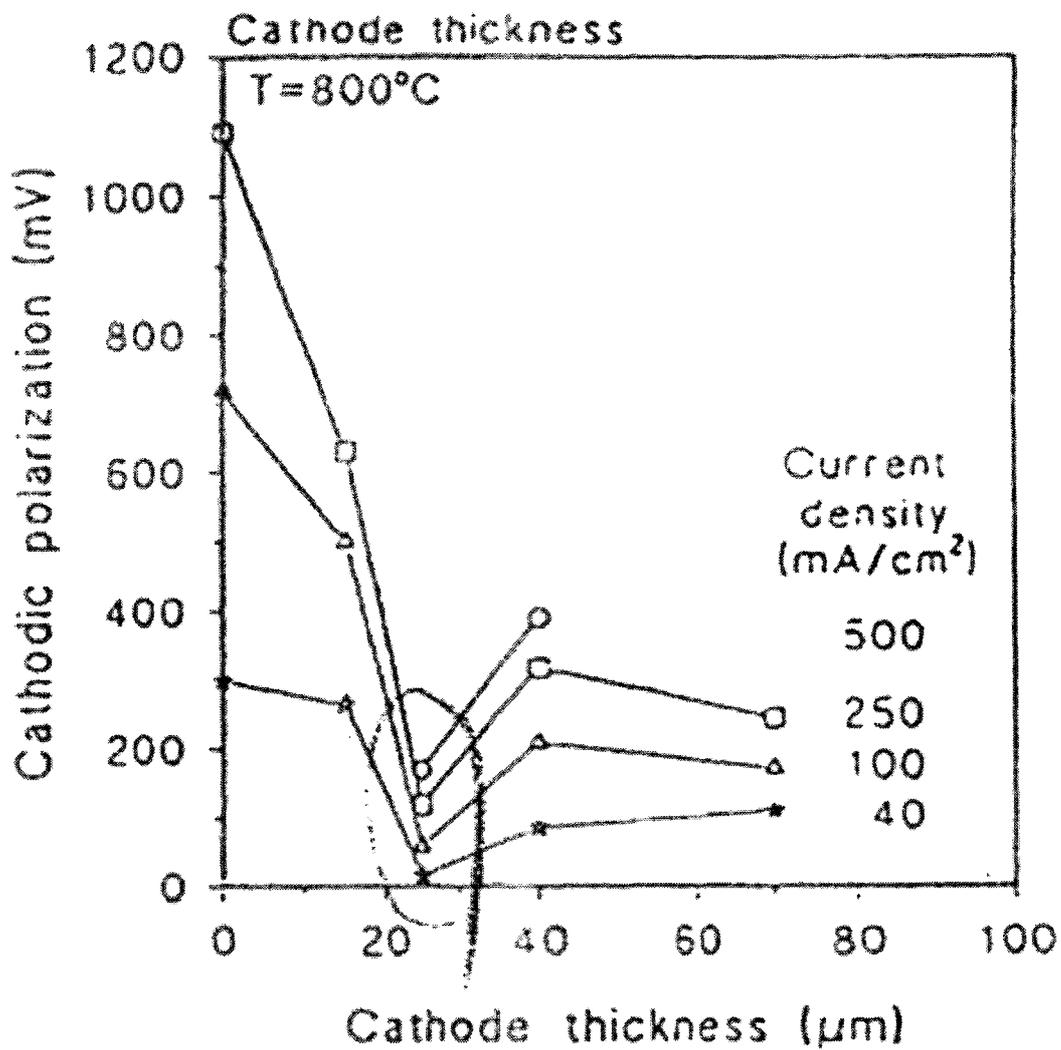


(b)

[그림 2-19] (a) 1100 °C에서 소성된 순수 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 전극에 대한 1000 °C 공기 중에서 complex impedance에서 시간변화
 (b) YSZ 분말을 첨가한 복합전극에 대한 공기극 분극 곡선에서 시간변화[22].

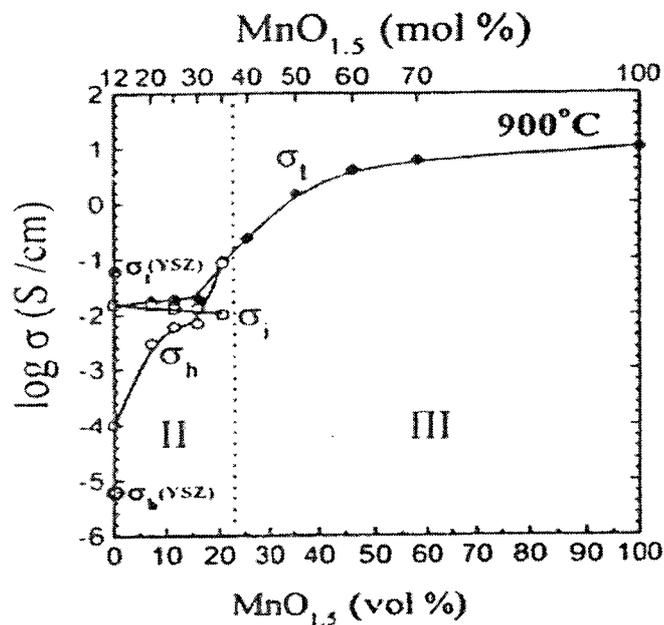


[그림 2-20] 연구된 모든 시료에 대한 R_p [23].

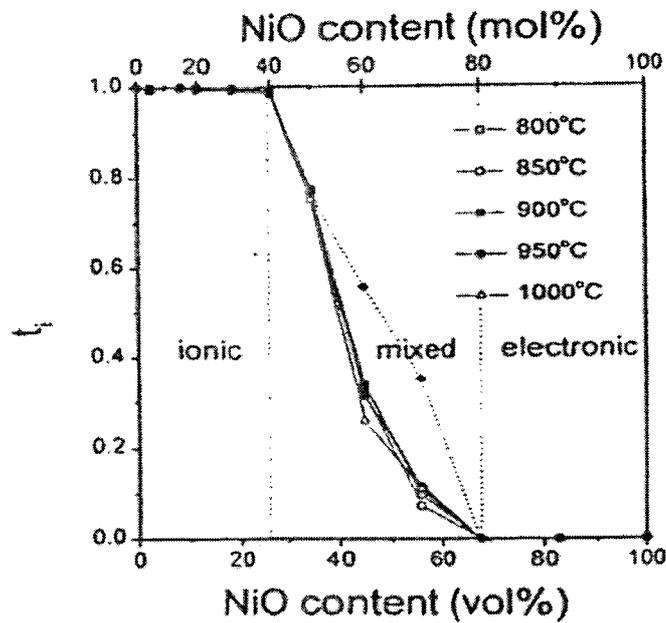


[그림 2-21] 공기극 두께에 따른 공기극의 분극[24].

LSM 뿐만 아니라, Mn_2O_3 와 NiO 등도 산소의 환원에 대한 촉매 활성이 뛰어나고 고용한계 이상의 조성에서 혼합전도 특성을 나타내므로 YSZ와의 복합체 전극으로 만들고 전극 특성을 측정하려는 연구가 행해졌다. [그림 2-22] a는 Mn_2O_3 의 양에 따라 이온전도도와 전자전도도의 변화를 관찰하여 Mn_2O_3 -YSZ 복합체 전극에서의 혼합 전도특성을 나타낸 것이고, [그림 2-22] b는 NiO의 양에 따라 이온의 이동 수(transference number, 전체 전도도에서 이온 전도도가 차지하는 비율)를 관찰하여 NiO-YSZ 복합체 전극의 혼합 전도 특성을 나타낸 것이다. 두 물질 모두 고용한계 이상의 조성에서 혼합전도 특성을 보였고, [그림 2-22] a에서 보이는 것처럼 이상 복합체 영역(II)에서 산소 이온의 전도도는 크게 변하지 않으면서 전자 전도도를 증가 시킨다. Mn_2O_3 -YSZ 복합체 전극의 전극 분극 값은 800 °C, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 20 mV정도를 나타냈고, 900 °C에서는 10 mV정도의 아주 낮은 값을 나타냈다[25]. NiO-YSZ 복합체 전극의 과전압 값은 [그림 2-23]에 보이는 것처럼 900 °C, 100 mA/cm²의 전류밀도에서 NiO : YSZ = 1 : 1 일 때, 수 mV의 낮은 값을 보여 현재 알려져 있는 LSM-YSZ 복합체 전극의 과전압과 거의 비슷하였고 산소전극으로의 가능성을 보여주고 있다[26].



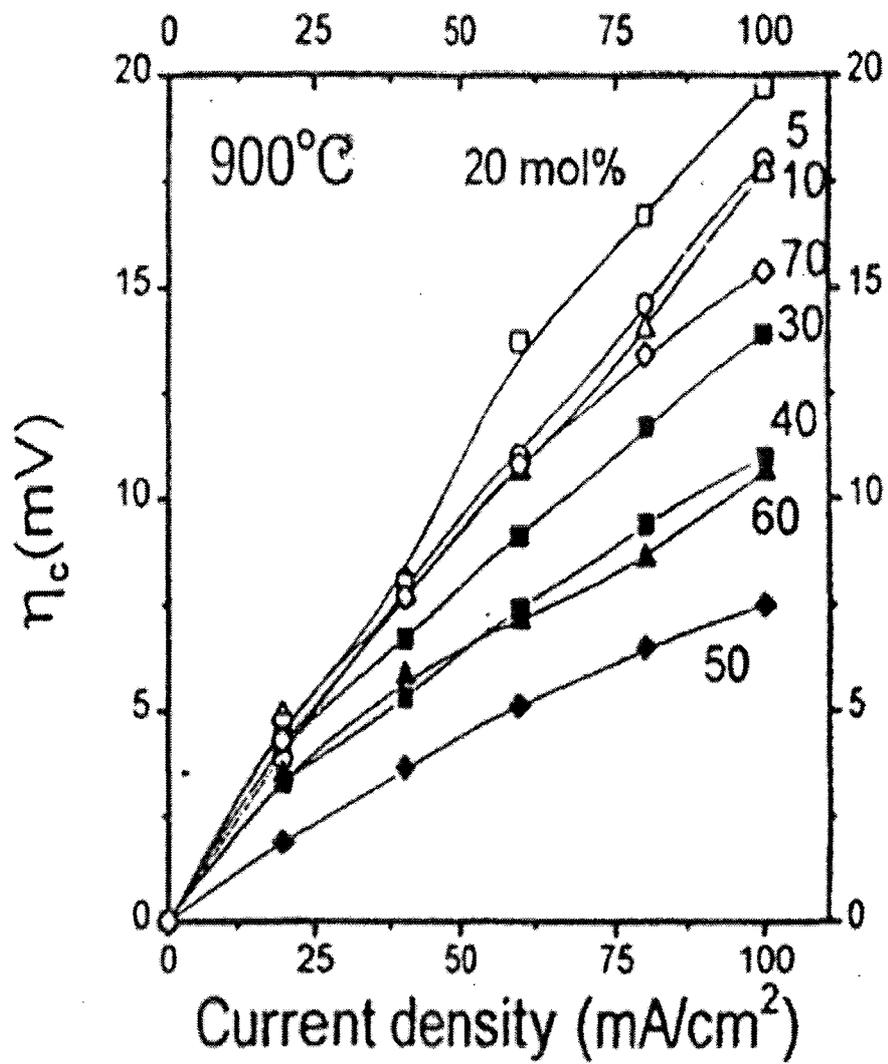
(a)



(b)

[그림 2-22] (a) 이차상 $\text{MnO}_{1.5}$ 의 vol.%에 따른 900°C 에서 전체 σ_t , 이온 σ_i 그리고 홀 σ_h 전도도 값

(b) YSZ-NiO 농도의 전체 전기 전도도. 이온, 혼합 그리고 전자 영역은 전이수 측정으로부터 결정되어져 표시된다[25].



[그림 2-23] 900 °C에서 측정된 다양한 NiO 함량의 복합전극들의 공기극 과전압 대 전류밀도[26].

제 3 장 고체산화물 연료전지의 나노 전해질 제조 기술 개발

제 1 절 세라믹 전해질 졸 제조

졸-겔 법은 전구체(금속유기화합물, 무기금속화합물)를 가수분해 시키는 단계를 포함하는데, 가수 분해시의 조건에 따라 입자 졸(particulate sol)이나 고분자 졸(polymeric sol)이 생성되고 이들을 겔화, 건조 및 소결시키는 단계를 거쳐 원하는 형태의 최종 생성물을 얻는다. 기공의 크기는 각 단계에서의 조건에 따라 영향을 받게 되지만, 특히 졸 자체를 구성하고 있는 입자의 크기가 가장 큰 요인으로 작용하기 때문에 졸 입자의 크기를 조절하는 것이 기공 크기를 조절하는 주요인이 된다. 그러나 현재까지 연구되어 온 세라믹 막은 대부분 입자 졸로부터 제조되는 것으로서 가수분해 및 중합 반응의 조절이 어렵기 때문에, 원하는 세라믹 막을 제조하는 데에 한계가 있다. 이에 반하여, 전구체의 부분 가수분해에 의하여 제조되는 중합 졸은 반응 조건의 조절에 의하여 원하는 형태로 중합될 수 있으므로, 미세 입자를 얻는 데에 있어서 완전 가수 분해에 의해 제조되는 입자 졸보다 유리하다. 그러나 금속유기화합물인 전구체의 경우 물과의 반응 속도가 매우 크기 때문에 가수분해 반응의 조절에 의하여 원하는 생성물을 얻는 것이 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 무기금속화합물 전구체를 이용하여 중합졸의 제조 방법을 개발하였다.

1. 입자 졸 제조

가. 금속유기화합물을 이용한 안정한 지르코니아 졸 제조

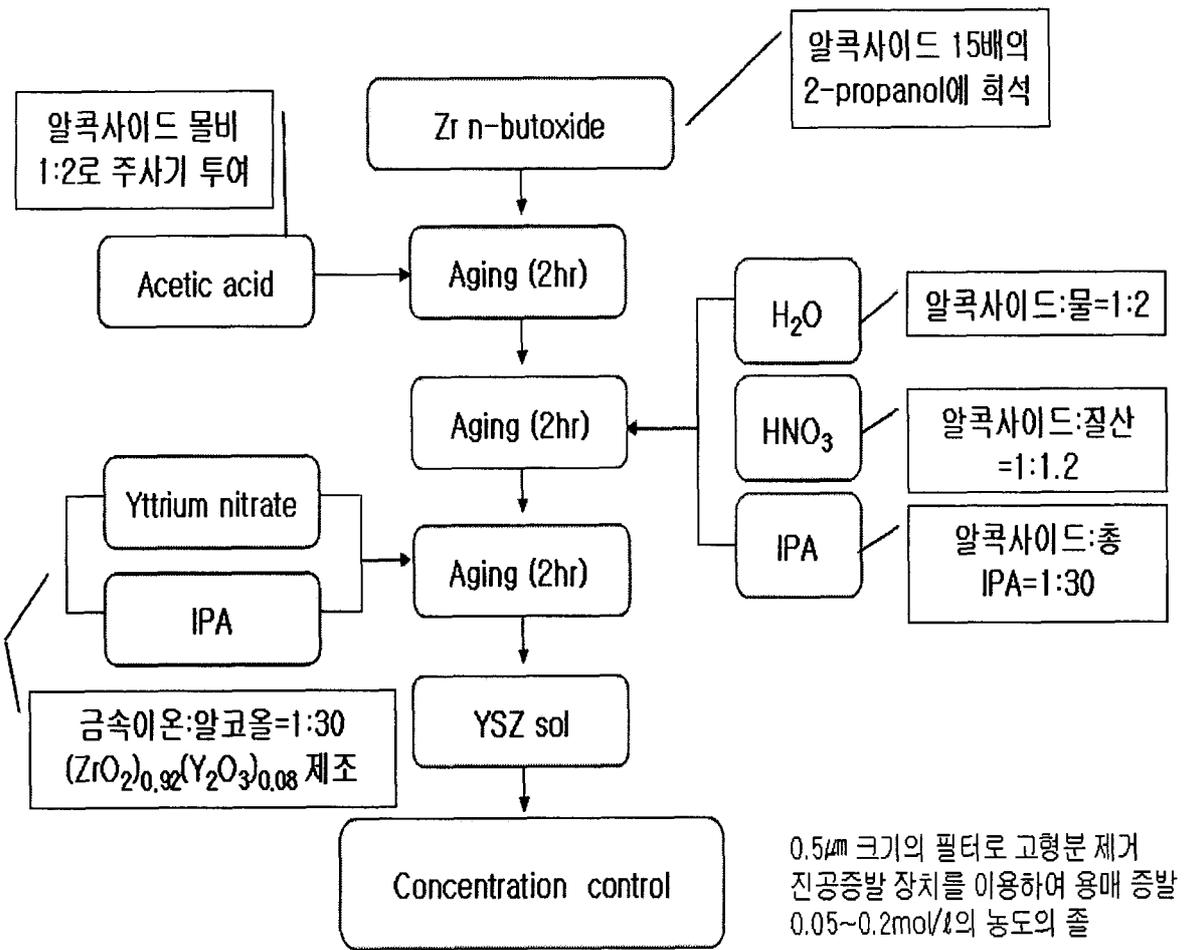
안정한 8YSZ 졸을 제조하기 위해 ZrO_2 의 출발 물질로 zirconium n-butoxide complex, ZrO_2 28 % (이하 Znb, Alfa Co.) 용액을 사용하였다. Znb는 점도가 높고 공기중의 수분과 매우 쉽게 반응하는 등 다루기가 어렵기 때문에 수분과의 접촉을 억제하고 작업성을 부여하기 위하여 iso-propanol (이하 IPA) 용매에 교반하면서 용해하여 희석하였다. 이때

IPA는 알콕사이드에 대한 몰비 15배를 정량하여 사용하였다. 희석된 ZnO 용액에 착화제인 아세트산(Acetic acid)을 알콕사이드에 대한 몰비 2배를 정량하여 주사기로 투여하고 2시간 동안 천천히 숙성(aging)하였다. ZrO_2 의 상안정화제인 Y_2O_3 는 출발 물질로 yttrium nitrate hexahydrate(이하 Ynh, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich Co.)를 사용하였다. $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 의 조성에 맞게 Ynh는 금속이온에 대한 몰비 30배의 IPA에 정량하여 용해하였다. 용해된 Ynh 용액은 2시간 숙성된 ZnO 용액에 주사기로 천천히 교반하면서 첨가하고, 2시간 숙성하였다. 반응의 촉매 역할을 하는 질산, 가수분해를 위한 물, 급격한 반응을 억제하기 위해 질산과 물을 IPA에 혼합하여 Ynh를 첨가한 용액에 주사기로 첨가하여 2시간 동안 숙성하였다. 이때 질산은 알콕사이드에 대한 몰비 1.2배의 양을 정량하여 첨가하였다. 물은 알콕사이드에 대한 몰비 2배를 정량하여 첨가하였다. IPA는 반응에 사용되는 총량인 알콕사이드의 몰비 30배에 대한 양을 정량하여 사용하였다. 2시간 숙성하여 안정한 YSZ 졸을 합성하였다. 합성된 YSZ 졸은 알콕사이드와 공기 중 수분과의 직접적인 반응에 의하여 생성된 고형분을 제거하기 위해 $0.5 \mu m$ 의 기공을 가지고 있는 필터(Millipore, Millex-SR, USA)를 사용하였다. 금속유기화합물 중 알콕사이드를 사용하여 합성된 YSZ 입자졸의 공정도는 [그림 3-1]에 나타내었다.

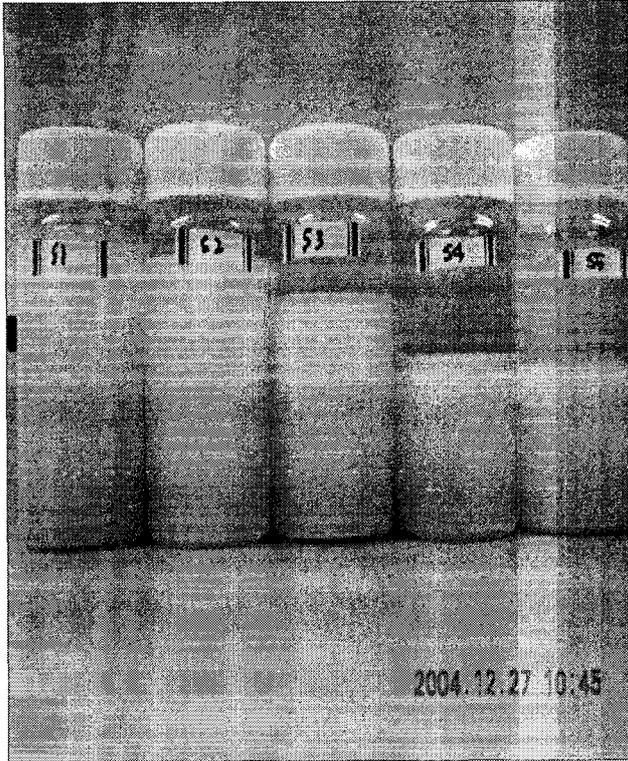
나. 합성된 YSZ 입자 졸 분석

합성이 완료된 YSZ 졸은 농도 $0.05 \sim 0.2 \text{ mol}/\ell$ 로 용매를 제거한 후 점도를 측정하였다. 합성과정에서 촉매 역할을 하는 질산에 대한 영향과 입자 졸을 제조할 때 가수분해 반응에서 입자 생성에 따른 pH를 측정하기 위해서 pH 측정기(HM-21P, DKK-TOA Co.)를 사용하여 각각의 농도에서 입자가 생기는 pH를 측정하였다. [그림 3-2]에서는 각 농도의 사진과 입자가 생기는 pH를 나타내었다. [그림 3-2]에 대한 실험은 질산을 첨가하면서 입자가 생성될 때의 pH를 관찰한 것으로, 농도가 높을수록 입자가 생성되는 pH는 감소하였다. [그림 3-3]은 각 농도에서 생성된 입자의 SEM 분석을 나타내었다. 분석 결과, primary particle의 크기는 $5 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ 의 크기를 보였으나, 응집현상으로 인해 입자의 크기는 $200 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 로 관찰되었다. 또한 농도가 증가하면서 응집현상이 가속화됨을 볼 수 있었다. 졸은 입자가 생성되기 시작하면서 반 데르 발스 인력으로 인해 응집하려고 하는 경향이 있어 농도가 높을수록 입자 생성이 빨라 응집이 빨리 일어난다. [그림 3-4]은 착화제의 첨가 여부에 따른 입자 생성 영향을 관찰한 것으로, 착화제를 첨가한 쪽이 입자 생성이 적음을 관찰할 수 있었다.

[그림 3-15]는 합성된 YSZ 졸을 70 °C에서 건조하여 제로겔로 제조한 후 1000 °C에서 1시간 소성한 것을 XRD(D/Max-III B, Rigaku, Target=CuK α , 40kV, 40mA, $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$)로 상분석한 것이다. 분석결과 입방정계를 갖는 YSZ가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 입자 졸은 입자의 생성과 동시에 반 데르 발스 인력으로 인해 응집하는 경향으로 인해 분산이 어려워 침전이 발생한다는 문제점을 갖는다.

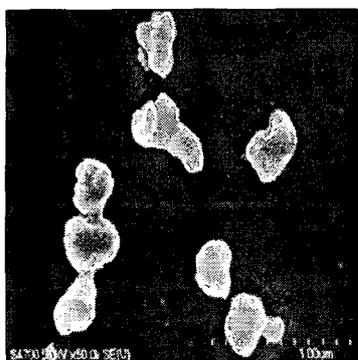


[그림 3-1] Alkoxide 전구체를 이용한 졸 제조 공정도

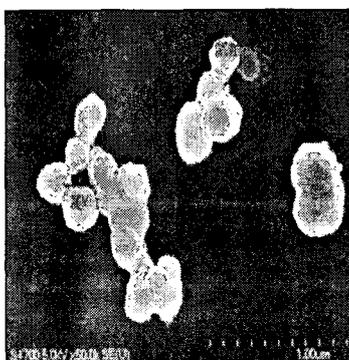


Sample	농도 (mol/l)	결정생기는 pH
S1	0.05	1.83
S2	0.07	1.63
S3	0.1	1.7
S4	0.15	1.74
S5	0.2	1.61

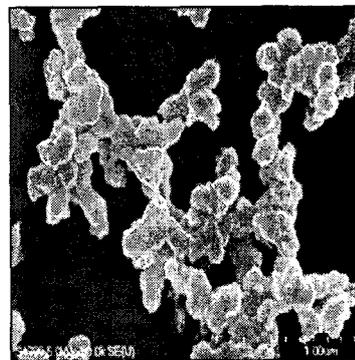
[그림 3-2] 각 농도에서 생기는 입자



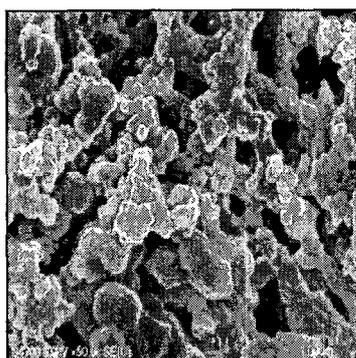
0.05mol/l(x50000)



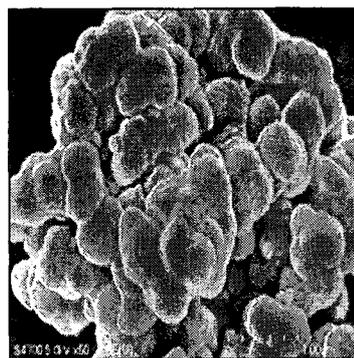
0.07mol/l(x50000)



0.1mol/l(x50000)

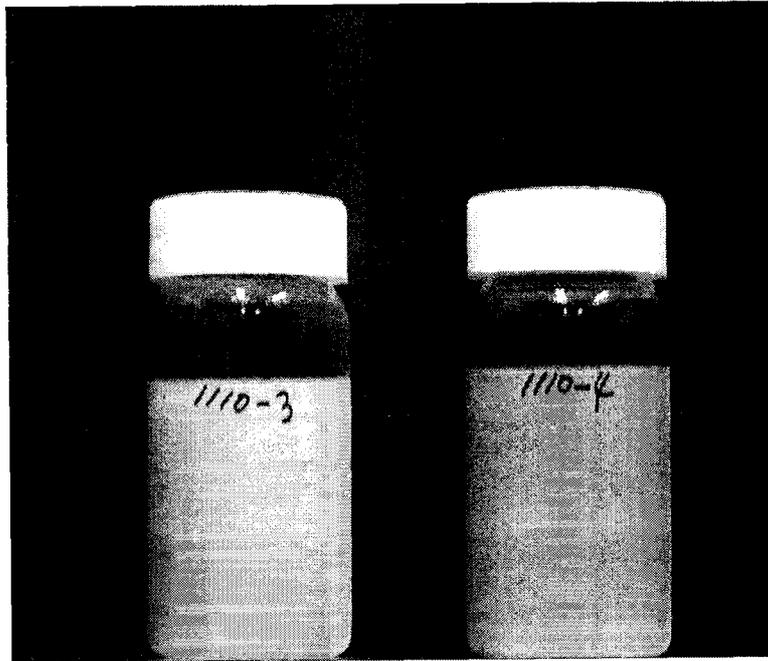


0.15mol/l(x50000)



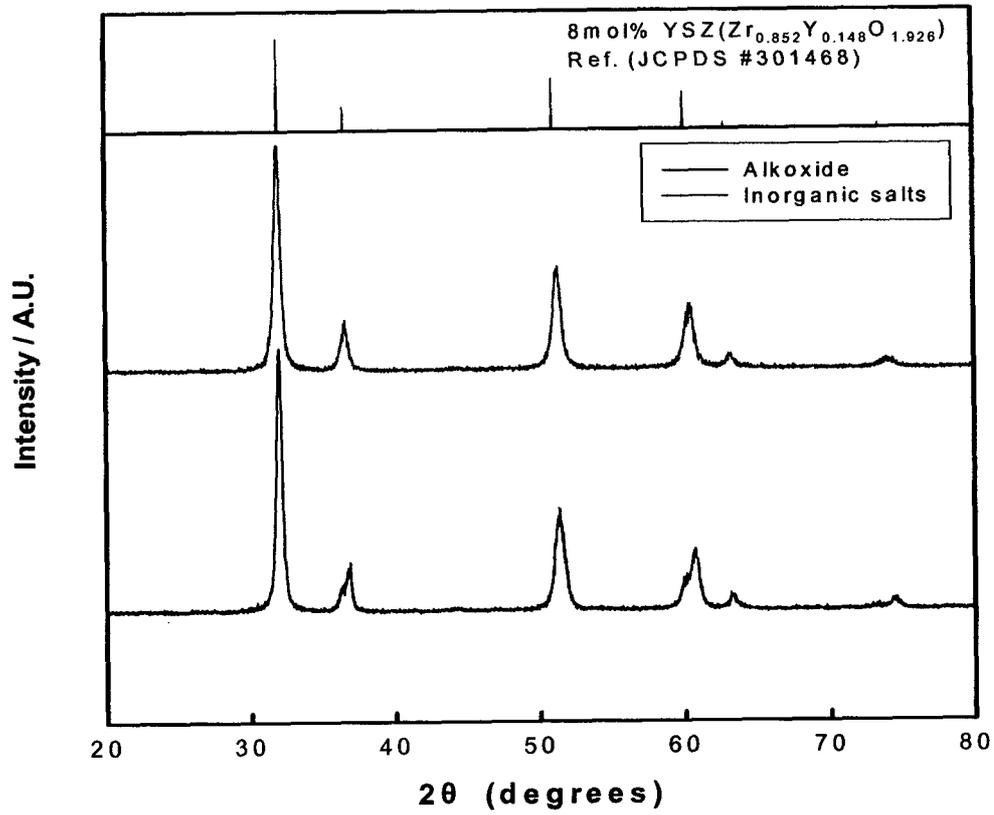
0.2mol/l(x50000)

[그림 3-3] 농도에 따른 입자 SEM



[그림 3-4] 착화제의 영향

(1110-3 : 초산 첨가하지 않은 샘플, 1110-4 : 초산 첨가한 샘플)



[그림 3-5] 합성된 YSZ 입자 졸의 XRD patterns

다. 무기금속화합물을 이용한 안정한 지르코니아 졸 제조

안정한 8YSZ 졸을 제조하기 위해 ZrO_2 의 출발 물질로 zirconyl nitrate hexahydrate(이하 Znh, Aldrich Co.)를 사용하였다. Znh는 주 용매로 사용되는 IPA에는 용해도가 매우 낮아 물에 용해하였다. 이때 용매는 혼합용매인 IPA-물을 사용하였는데 IPA는 무기금속화합물을 이용한 졸 제조 시 겔의 건조를 위해 사용되었다. IPA와 물의 양은 50/50 wt%로 하였으며, IPA는 합성이 끝난 YSZ 졸에 혼합하였다. 물에 용해된 Znh에 착화제인 아세트산(Acetic acid)을 ZrO_2 에 대한 몰비 2배를 정량하여 주사기로 투여하고 2시간 동안 천천히 숙성(aging)하였다. ZrO_2 의 상안정화제인 Y_2O_3 는 출발 물질로 yttrium nitrate hexahydrate(이하 Ynh, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Aldrich Co.)를 사용하였다. $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 의 조성에 맞게 Ynh는 총 사용되는 물의 10 wt%에 정량하여 용해하였다. 용해된 Ynh 용액은 2시간 숙성된 Znh 용액에 주사기로 천천히 교반하면서 첨가하고, 2시간 숙성하였다. 반응의 촉매 역할을 하는 암모니아수를 급격한 반응을 억제하기 위해 IPA에 혼합하여 Ynh를 첨가한 용액에 주사기로 첨가하여 2시간 동안 숙성하였다. 암모니아수는 1M로 하여 첨가하였다. 최종적으로 IPA를 첨가하고 2시간 숙성하여 안정한 YSZ 졸을 합성하였다. 그러나 합성된 YSZ는 암모니아수를 첨가하면서 입자가 생성되는 순간 겔화가 일어나는 것을 관찰하였다. 따라서 Znh를 사용하여 제조된 YSZ는 제로겔 상태로 용매를 제거한 후 1000 °C에서 1시간 소성한 것을 XRD(D/Max-III B, Rigaku, Target=Cuka, 40kV, 40mA, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$)로 상 분석하였다. [그림 3-5] 분석결과 입방정계를 갖는 YSZ가 합성되었으나 시간 경과에 따라 입자의 침전으로 인해 코팅을 위한 졸로는 사용이 불가능 하였다.

2. 중합 졸 제조

가. 무기금속화합물을 이용한 안정화 지르코니아 졸 제조

안정한 8YSZ 중합졸은 지르코닐 질산염(zirconyl nitrate hydrate, Aldrich Co.)을 초기 물질로 하여 합성되었다. 지르코닐 질산염은 증류수(총 용매의 50 wt%)에 녹인 후 착화제(chelating agent)인 아세트산(acetic acid)을 ZrO_2 에 대해 몰비 1:2로 천천히 첨가하고 2시간 상온에서 교반하였다. 교반된 용액에 무기화합물을 이용한 졸의 응고를 조절하기 위해 IPA(총 용매의 50 wt%)를 첨가하였다. 지르코니아의 상안정제인 이트리아는 이트륨 질산염(yttrium nitrate hydrate, Aldrich Co.)을 물(총 물의 10 wt%)에 용해하고 착화

제를 첨가하여 교반한 용액에 천천히 교반하면서 첨가하였다. 이때 상안정제인 이트리아의 양은 $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ 몰 비에 맞추어 정량하였다. 이트리아를 첨가한 용액은 하루 이상 상온에서 숙성(aging)하였다. 합성이 끝난 졸은 $0.5\mu m$ 크기의 기공을 가지고 있는 필터(Millipore, Millex-SR, USA)를 이용하여 합성과정에서 생긴 반응 잔여물이나 균열을 유발하는 미세 불순물을 제거하였다.

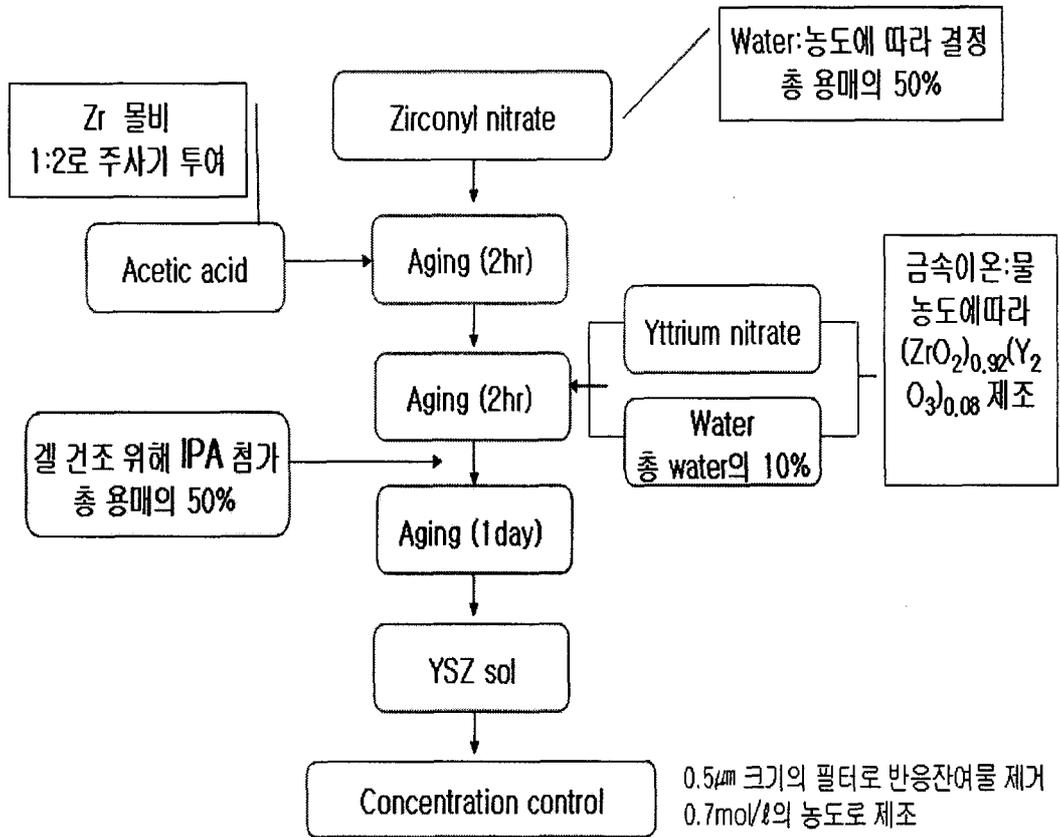
나. 합성된 YSZ 중합 졸 분석

합성된 YSZ 졸은 농도영향 연구를 위해 용매를 제거하여 0.38 ~ 3.8 M로 제조되었다. 제조된 8YSZ 졸은 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 건조하여 제로겔로 분석되었다. 합성된 8YSZ의 정량 및 정성분석을 위해 SOFC의 전해질 분말로 주로 사용되는 8YSZ(TZ-8YS, Tosoh Co.)를 표준시료로 하여 XRF(x-ray fluorescence analysis, RIX 2100, Rigaku, Target=Rh, 60kV, 60mA) 분석하였다. 소성 공정을 통하여 형성된 결정구조를 고찰하기 위하여 온도 변화에 따라 XRD(D/Max-III B, Rigaku, Target=CuK α , 40kV, 40mA, $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$)로 분석하였다. 합성된 8YSZ의 열분해와 상변화를 관찰하기 위해 TG-DTA(TA Instruments DMA 2980/ SDT 2960)로 분석하였다. [그림 3-6]은 무기금속화합물은 지르코닐 질산염을 사용하여 제조한 YSZ졸의 공정도이다. [그림 3-7]은 합성된 8YSZ 중합졸의 사진이다.

합성된 8YSZ의 정량분석 및 정성분석을 위해 SOFC의 전해질 슬러리로 사용되는 8YSZ(TZ-8YS, Tosoh Co.)를 표준시료로 하여 XRF(x-ray fluorescence analysis, RIX 2100, Rigaku, Target=Rh, 60kV, 60mA) 분석하였다. 그 결과 표준시료에서 ZrO_2 92.097 wt%, Y_2O_3 7.817 wt%의 값을 얻었으며, 합성된 8YSZ 제로겔은 ZrO_2 92.84 9wt%, Y_2O_3 7.992 wt%의 결과 값으로 오차범위 $\pm 1\text{wt}\%$ 안에 포함되므로, 성분 및 함량이 일치하였다. 따라서 알콕시화합물을 이용한 합성보다 저렴한 재료비용 및 안정한 반응 조건으로 금속무기화합물의 8YSZ 합성이 가능하였다.

[그림 3-8]은 $20\text{ }^\circ\text{C} \sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 8YSZ 제로겔의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 초기 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 발생하는 질량손실은 알코올과 물의 기화에 의한 것이며, 46.12 %의 질량 손실을 갖는 $317\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 발열 피크는 지르코닐 질산염과 이트리아 질산염의 NO_x 의 분해에 해당된다. $400\text{ }^\circ\text{C} \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서의 대략 4.64 %의 질량손실은 잔존 탄소와 유기물이 연소되기 때문이다. $800\text{ }^\circ\text{C}$ 이후에는 더 이상의 질량손실은 관찰되지 않았다. 제로겔의 열분석은 Mehta et al의 연구 결과와 유사한 결과가 관찰되었다.

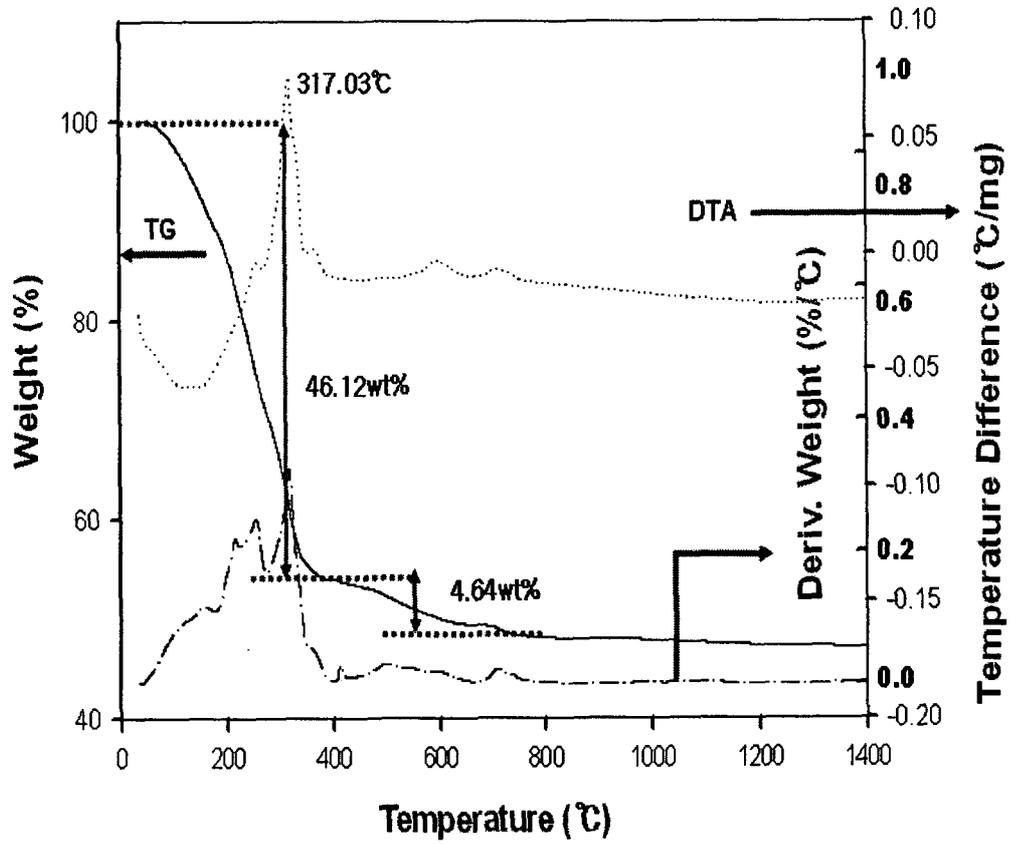
다양한 온도 범위(600 °C ~ 1400 °C)에서 5시간 동안 공기분위기에서 소성된 제로겔의 XRD 피크는 [그림 3-9]에 나타내었다. 여기에서 충분히 안정화된 입방정계(cubic)의 지르코니아 상은 600 °C 이상에서 관찰되었다. 또한 제로겔의 소성온도가 증가할수록 피크가 선명해지는 것이 관찰되는데, 이는 소성온도 증가에 따라 결정화 정도가 증가하기 때문이다.



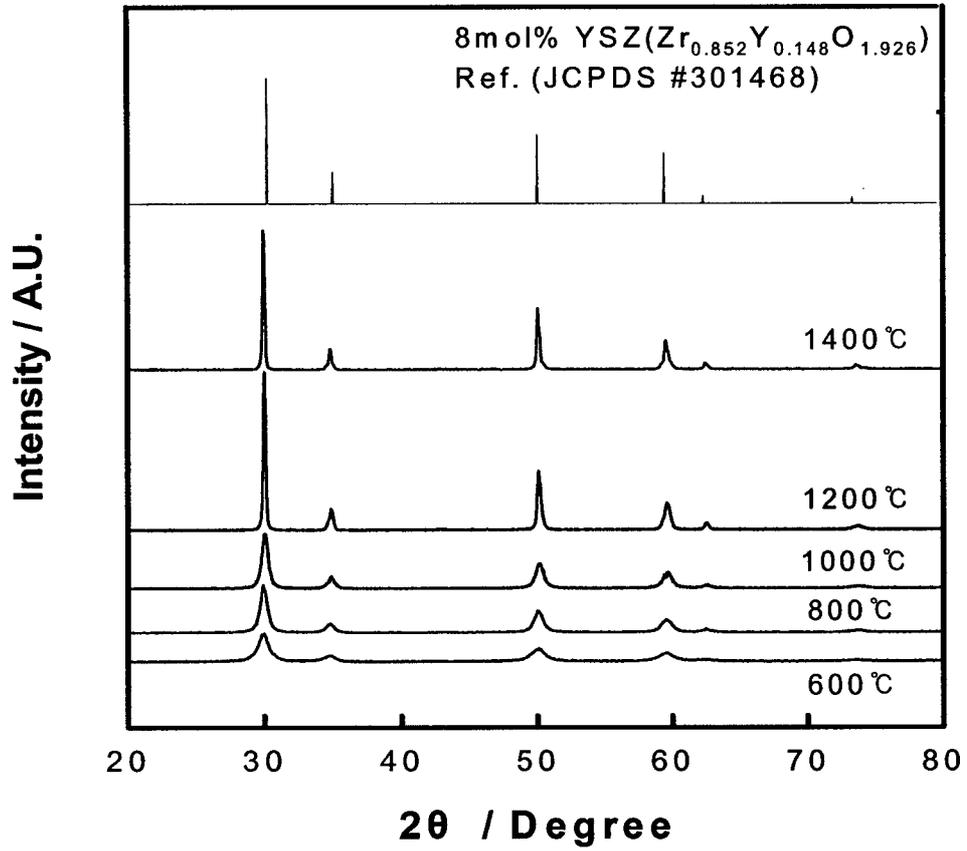
[그림 3-6] 무기금속화합물을 이용한 졸의 제조 공정



[그림 3-7] YSZ. 중합졸.



[그림 3-8] 8YSZ xerogel의 TG/DTA 곡선.

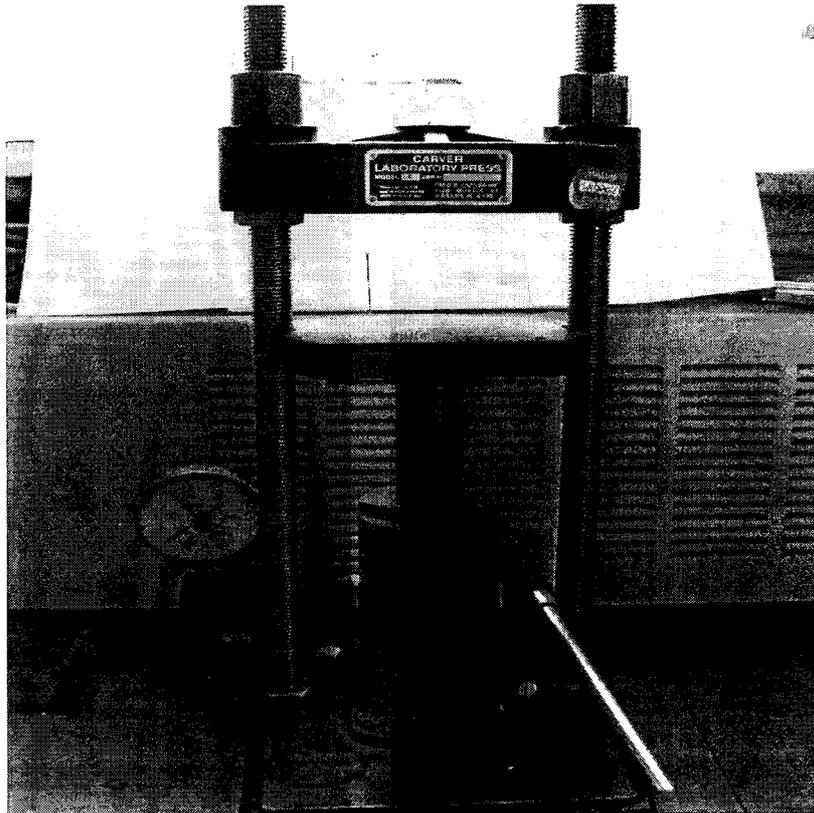


[그림 3-9] 다양한 하소온도에서 8YSZ xerogel의 XRD pattern.

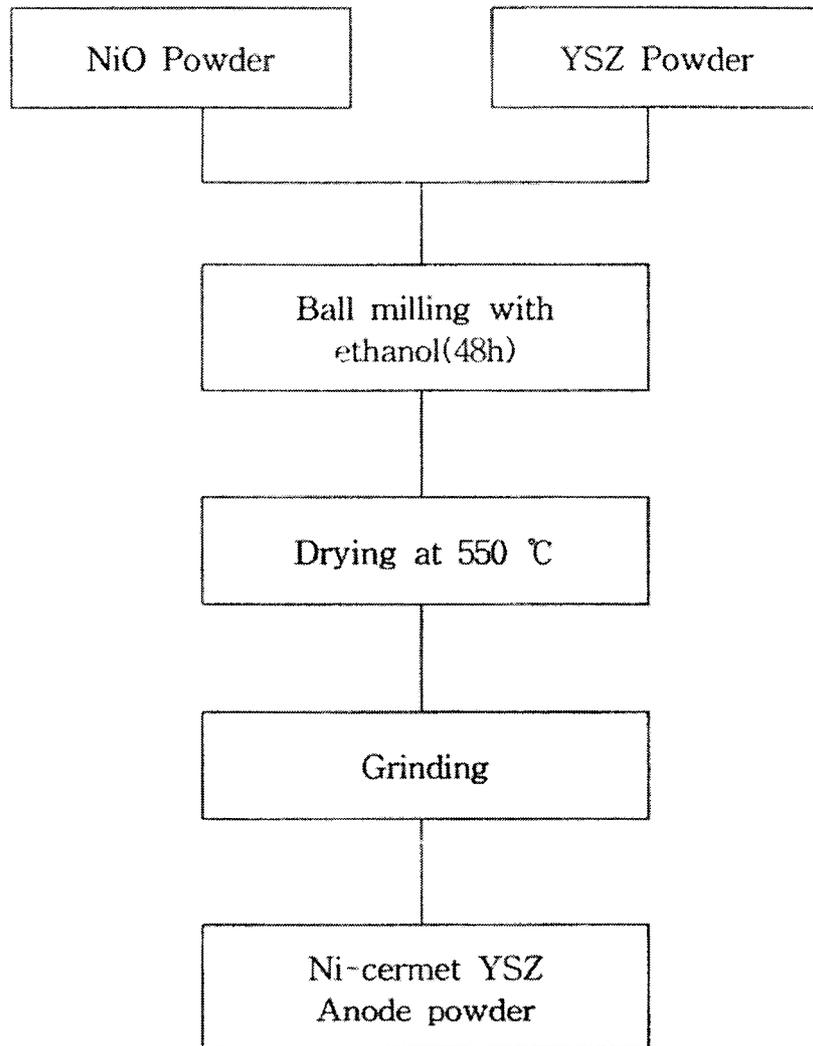
제 2 절 졸 공정에 의한 세라믹 전해질 박막제조

1. 연료극 제조

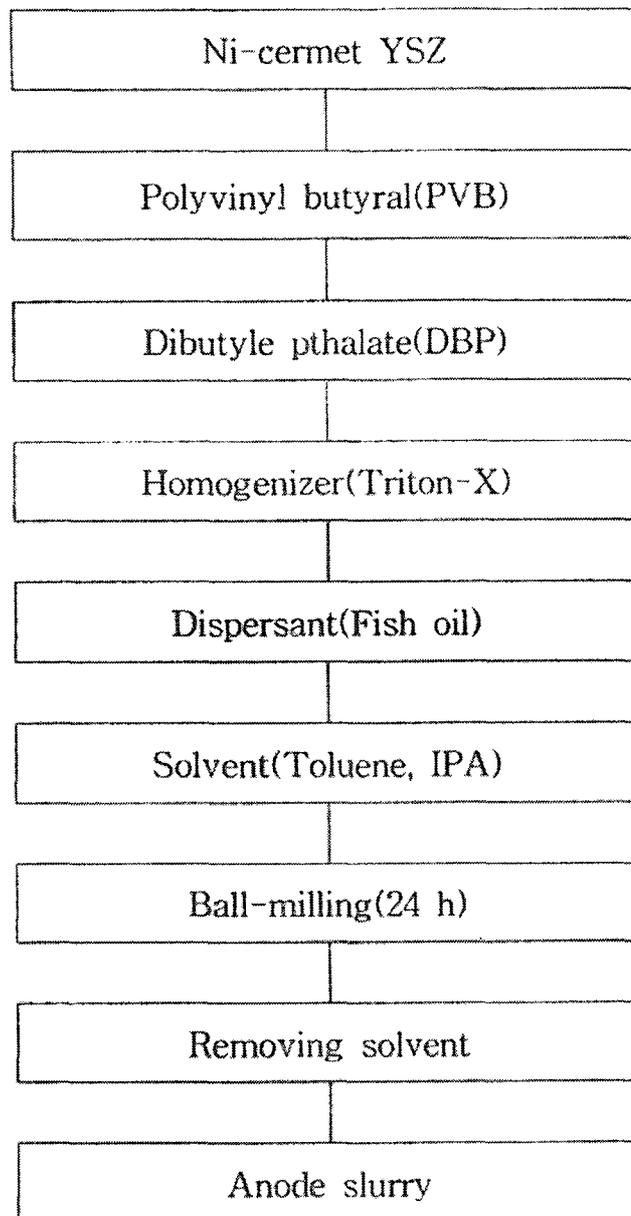
40 vol% Ni/YSZ cermet의 연료극 분말을 제조하기 위해서 NiO(J. T. Baker Co.)와 8YSZ(TZ-8YS, Tosoh Co.) 분말을 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말은 24시간동안 볼밀링(ball-milling) 하였다. 다공성 연료극 지지체를 제조하기 위해 기공형성제로 활성탄 3 wt%을 첨가하였다. 그림 24.의 몰드를 이용하여 연료극 분말 2 g을 넣고 프레스로 가압(1ton) 성형하여 지름: 18.8 mm, 높이: 1.3 mm를 갖고 있는 디스크(disk) 형태로 제조하였다. 연료극 디스크는 1300 °C에서 3시간 동안 가소결하였다. 가소결된 다공성 연료극 지지체의 표면을 개선하기 위해 20 wt% NiO-YSZ 슬러리를 10초간 담근 후 일정한 속도로 딥코팅 하였다. 코팅에 사용되는 20wt% NiO-YSZ 슬러리는 NiO 분말과 8YSZ 분말에 결합제(binder, PVA), 가소제(plasticizer, dibutyl phthalate), 균질제(homogenizer, Triton-X), 분산제(dispersant, Fish oil)를 첨가하고 용매(Toluene, IPA(isopropanol))를 정량하여 제조하였다. NiO-YSZ 슬러리로 코팅된 디스크는 첨가된 용매와 첨가제를 제거하고, 전해질 코팅을 쉽게 하기 위해 1000 °C에서 3시간 소결하였다.



[그림 3-10] 연료극 디스크 제작 몰드와 프레스



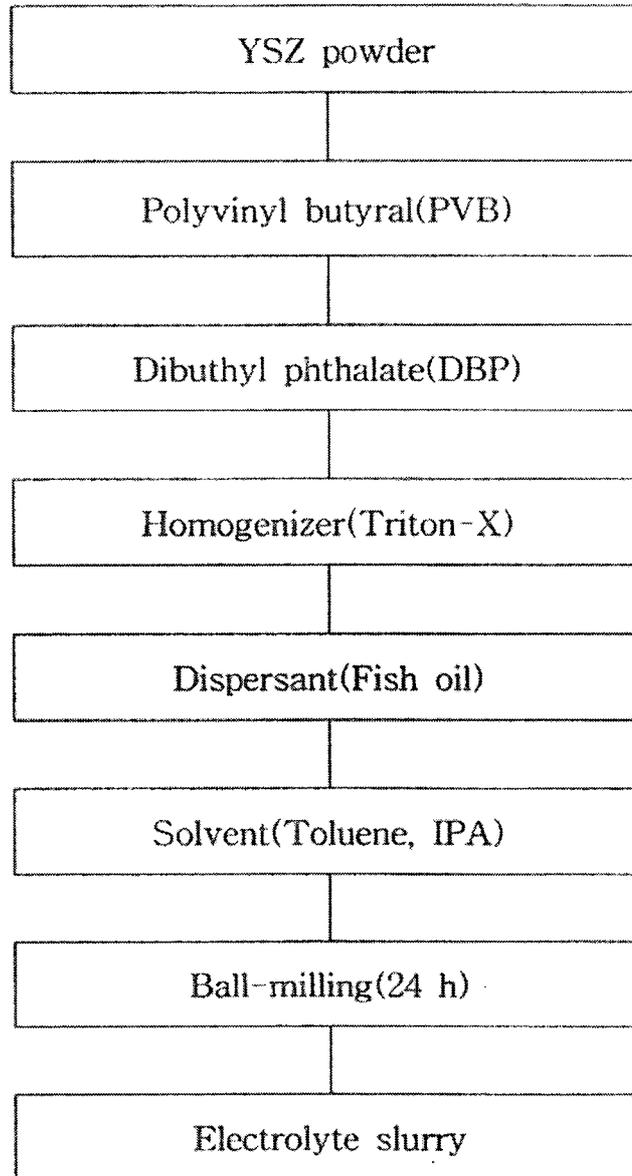
[그림 3-11] 연료극 분말 제조 공정



[그림 3-12] NiO-YSZ 슬러리 제조 공정

2. 슬러리 전해질 코팅

20 wt% NiO-YSZ 슬러리를 코팅한 연료극 디스크에 졸 코팅은 기공이 많으면 심한 균열이 발생하므로 코팅 전에 치밀한 막을 형성하기 위해 전해질 슬러리(20 wt%)를 한번 덩코팅 하였다. 사용된 20 wt% YSZ 전해질 슬러리는 8YSZ 분말에 결합제(binder, PVA), 가소제(plasticizer, dibutyl phthalate), 균질제(homogenizer, Triton-X), 분산제(dispersant, Fish oil)를 첨가하고 용매(Toluene, IPA(2-propanol))를 정량하여 제조한 후 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 불밀링 하였다. 제조된 슬러리를 코팅하기 위해서 연료극 디스크의 한쪽 면을 코팅이 되지 않게 테잎을 붙이고 덩코팅기를 이용하여 10초간 슬러리에 담갔다가 들어올렸다. 코팅된 첫 번째 전해질 층인 슬러리 전해질은 상온에서 1시간 건조한 후 시간당 100 °C의 승온 속도로 1400 °C에서 5시간 소결하여 준비하였다.

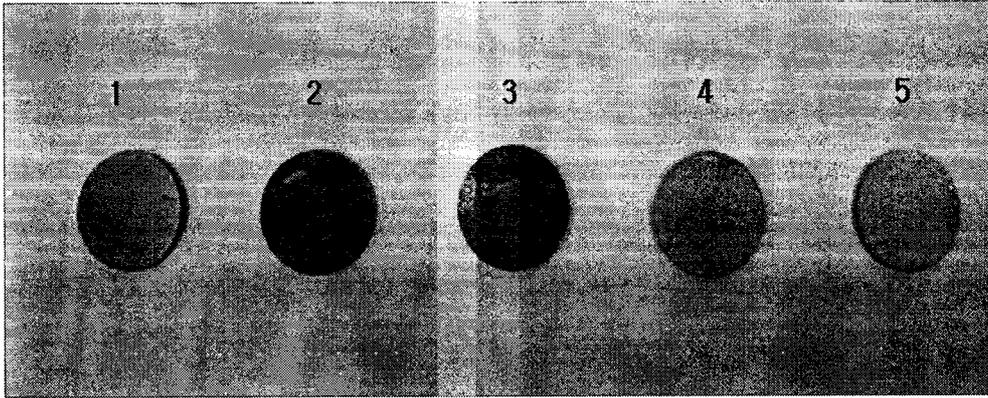


[그림 3-13] 전해질 제조 공정

3. 세라믹 전해질 막 제조에 미치는 졸 특성의 영향

가. 농도의 효과

2장 1절에서 무기금속화합물인 지르코닐 질산염으로 합성된 YSZ 졸을 용매를 제거하여 각각의 농도 0.38, 0.78, 1.90, 2.66, 그리고 3.80 mol/l로 제조하고 농도에 따른 영향에 대하여 관찰하였다. 이때 딥핑 속도는 1.9 mm/s, 건조온도는 25 °C, 코팅과 건조 공정은 각각 3번씩 반복되었다. [그림 3-14]은 각각의 농도의 졸을 슬러리 전해질이 코팅된 디스크에 코팅한 결과를 나타낸 사진으로 1(0.38 M), 2(0.78 M)번의 디스크는 코팅 공정 중 균열이 발견되지 않아 1400 °C에서 5시간 소결 후 SEM 분석하였다. SEM 결과 코팅 막의 확인이 불가능 하였다. 또한 3(1.90 M)번 디스크는 건조과정에서 표면이 불균일하며, 균열이 관찰되었다. 4(2.66 M), 5(3.80 M)번 디스크는 건조과정에서 심한 균열이 관찰되었다. 이러한 결과는 졸 안에 존재하는 입자의 농도가 매우 작고, 코팅에 사용한 졸 입자가 상당부분 3차원 망목구조를 이루고 있기 때문에 건조도중 발생하는 응력을 견디지 못해서 생기는 현상으로 사료된다.

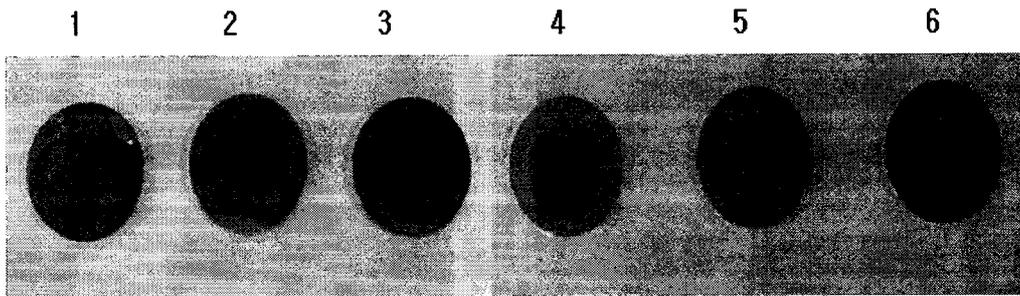


[그림 3-14] 농도의 효과

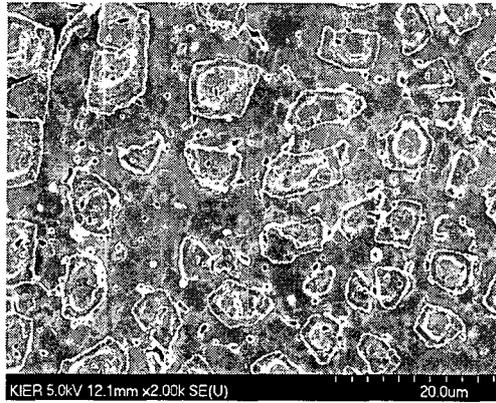
나. 겔 안정화제의 효과

겔의 건조과정은 졸-겔 세라믹스 제조의 가장 큰 장애물의 하나로 모세관력의 차이로 인한 균열을 방지하기가 매우 어렵다. L. L. Hench et al.의 연구에서 균열이 없는 겔의 건조방법으로서 장시간 건조하거나, 습기분위기의 조절에 의한 건조 또는 건조 조절제(DCCA, drying control chemical additive)의 첨가에 의한 기공크기 및 분포의 조절을 유도함으로써 균열을 방지할 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 건조 조절제로 기대되는 디메틸포름아미드(이하 DMA, dimethylformamide, 동양화학)를 첨가하여 그에 따른 졸 코팅층의 영향을 관찰하였다. 졸 농도는 건조 조절제의 영향을 보기위해 코팅층이 관찰되는 1.9 M를 사용하였으며, 덩핑속도는 1.9 mm/s, 건조온도는 25 °C, 코팅과 건조는 3번 반복되었다.

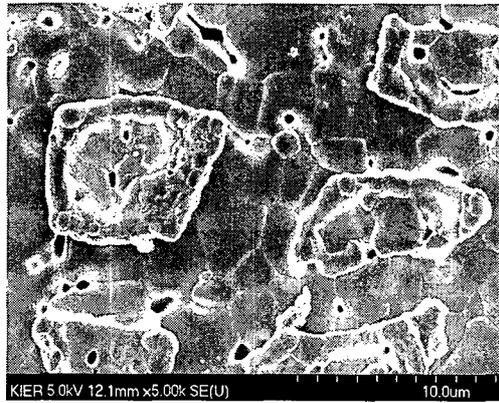
[그림 3-15]은 DMA의 첨가 농도에 따른 영향을 관찰한 것이다. 1번은 DMA를 첨가하지 않은 것으로 졸 코팅층의 균열을 확인할 수 있었다. 2번은 DMA 0.1wt%를 첨가한 것으로 미세한 졸 코팅층의 균열을 확인하였다. 3번은 DMA 1 wt%를 첨가한 것으로 육안으로 균열이 관찰되지 1400 °C에서 5시간 소결하여 SEM 분석으로 표면을 관찰하였다[그림 3-16]. 4번은 DMA 3 wt%를 첨가한 것으로 졸 코팅층의 균열이 육안으로 확인 되었다. 5번은 DMA 10 wt%를 첨가한 것으로 졸 코팅층의 균열이 확인되었다. 6번은 DMA 33 wt%를 첨가한 것으로 졸 코팅층의 균열을 확인하였다. 이러한 결과로 DMA를 첨가하면 건조과정에서 겔의 균열을 방지하는데 도움이 되는 것을 확인할 수 있었으며, 첨가량이 1 wt% 이상이 되면 겔의 균열이 다시 발생하였다. [그림 3-16]은 3번 디스크로 DMA 1 wt%를 첨가한 것이다. 육안으로는 균열이 관찰되지 않았지만, SEM 분석결과 균열이 관찰되었다.



[그림 3-15] DMA 첨가의 효과



1wt% 첨가시 2000배



1wt% 첨가시 5000배

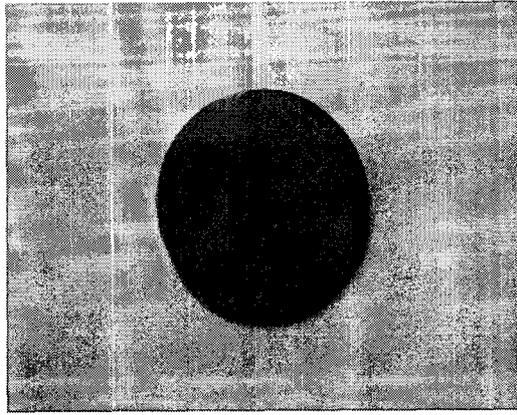


1wt% 첨가시 3000배

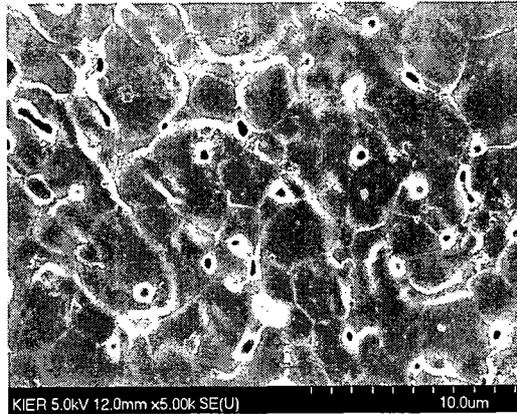
[그림 3-16] DMA 1wt% 첨가의 효과

다. 계면활성제의 전해질 표면에 미치는 효과

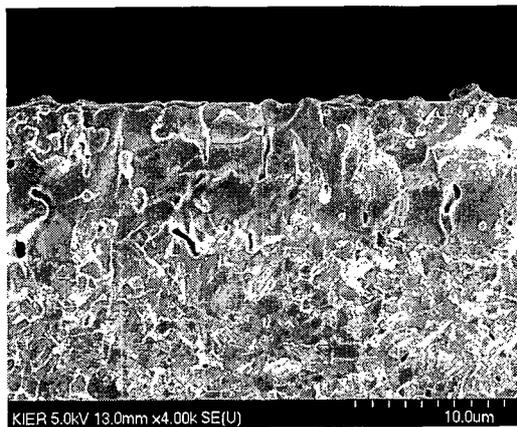
0.78 M YSZ 중합졸 코팅 시 졸 입자의 표면장력을 줄이기 위해 계면활성제인 Triton-X를 1 wt%를 첨가하였다. 코팅 공정 중 덩핑 속도는 1.9 mm/s, 건조온도는 25 °C, 코팅과 건조 공정은 각각 3번씩 반복되었다. 각각의 디스크는 1400 °C에서 5시간 소결된 후 전해질 층의 치밀성과 표면 분석을 위해 가스누출시험과 SEM으로 분석되었다. [그림 3-17]은 계면활성제를 첨가하여 건조과정 후와 소결과정을 통한 SEM 사진을 나타낸 것이다. 건조과정중에 육안으로도 균열이 관찰되지 않았으며, 덩코팅 시 디스크의 밑부분에 용매의 기화에 따른 점도 증가 때문에 생기는 겔 균열도 관찰되지 않았다. 그러나 소결공정을 통해 관찰한 SEM 분석에서는 슬러리 전해질 층의 미세기공이 관찰되어 치밀한 막을 형성하지 못했으며, 단면 사진에서도 졸층이 구분되지 않았다. [그림 3-18]는 슬러리 코팅층과 겔 안정화제인 DMA를 넣고 코팅한 디스크와 계면활성제를 첨가한 디스크 각각의 가스누출을 비교한 그래프이다. [그림 3-18]에서 보듯 졸 코팅했을 때 슬러리 코팅층보다 가스누출이 감소하긴 했지만, 연구소 규정인 1기압 차에서 $8 \times 10^{-7} \ell / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 을 만족하지는 못했다.



건조 후

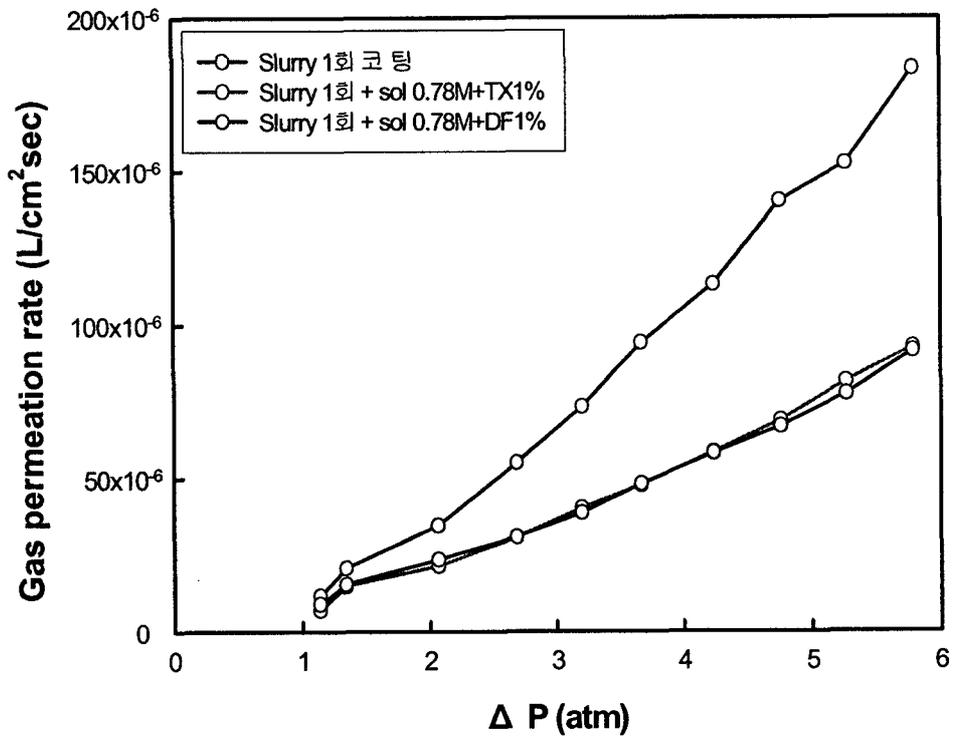


1wt% 첨가시 5000배



1wt% 첨가시 4000배

[그림 3-17] 계면활성제를 첨가하여 졸 코팅 전해질 층의 표면 단면 사진



[그림 3-18] 계면활성제 첨가한 디스크의 가스누출시험

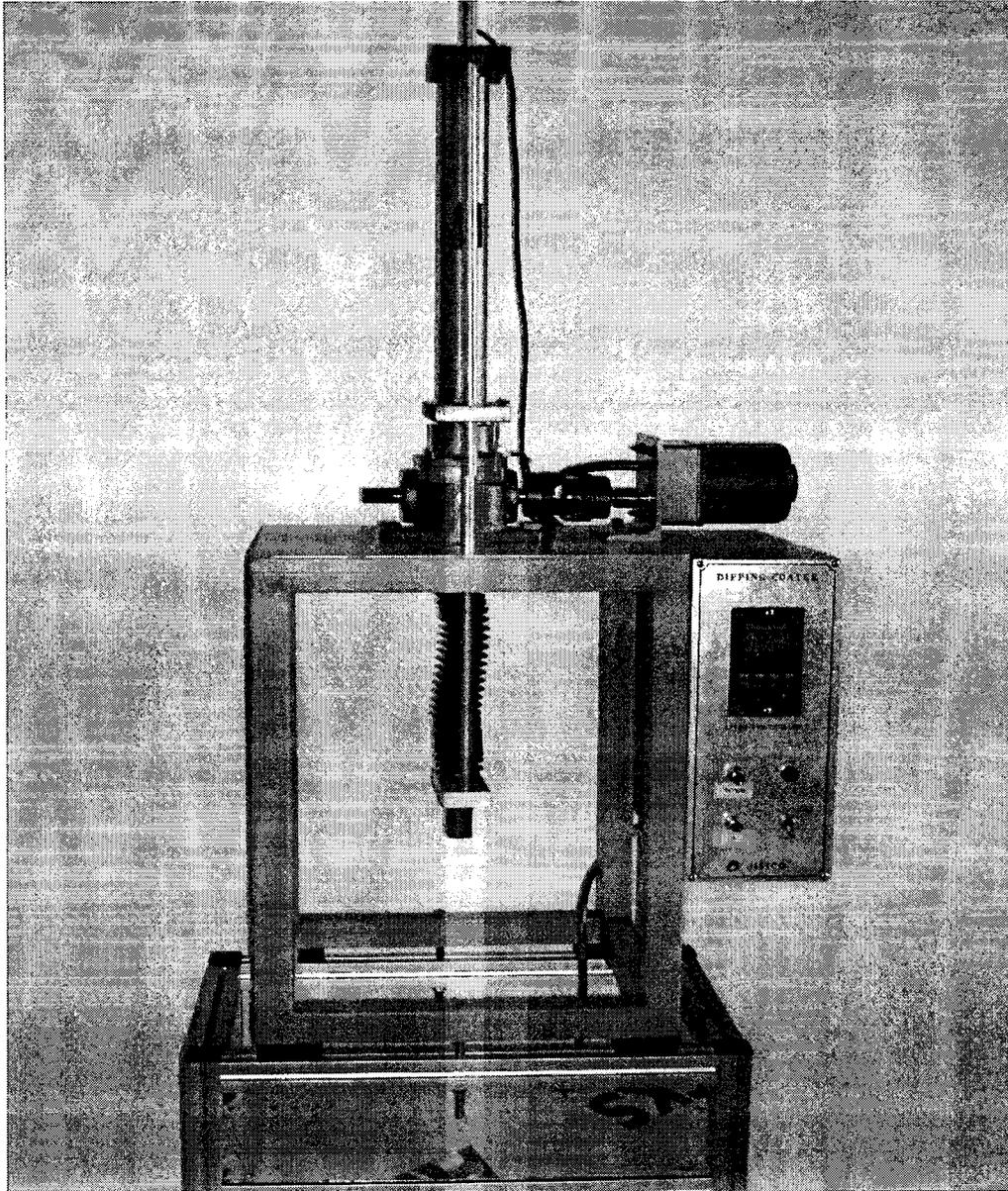
4. 세라믹 전해질 막 제조에 미치는 코팅 공정 변수의 영향

가. 딥핑 속도의 효과

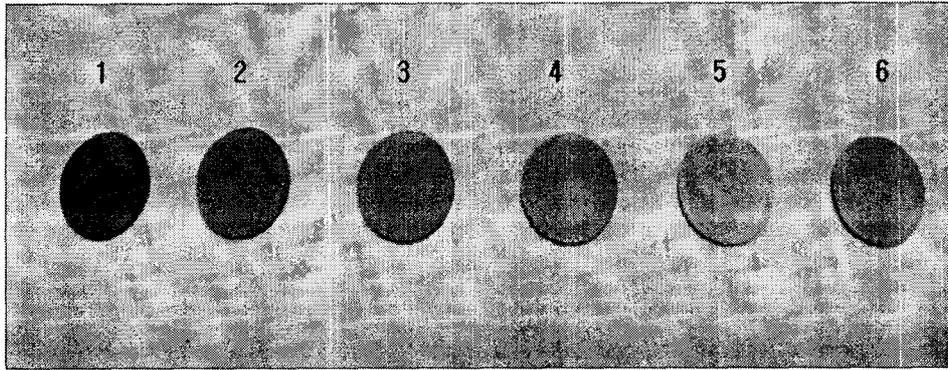
딥코팅은 다음과 같은 Landau와 Levich의 막 두께에 대한 관계식을 따른다.

$$h_0 = 0.94 (\eta U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$

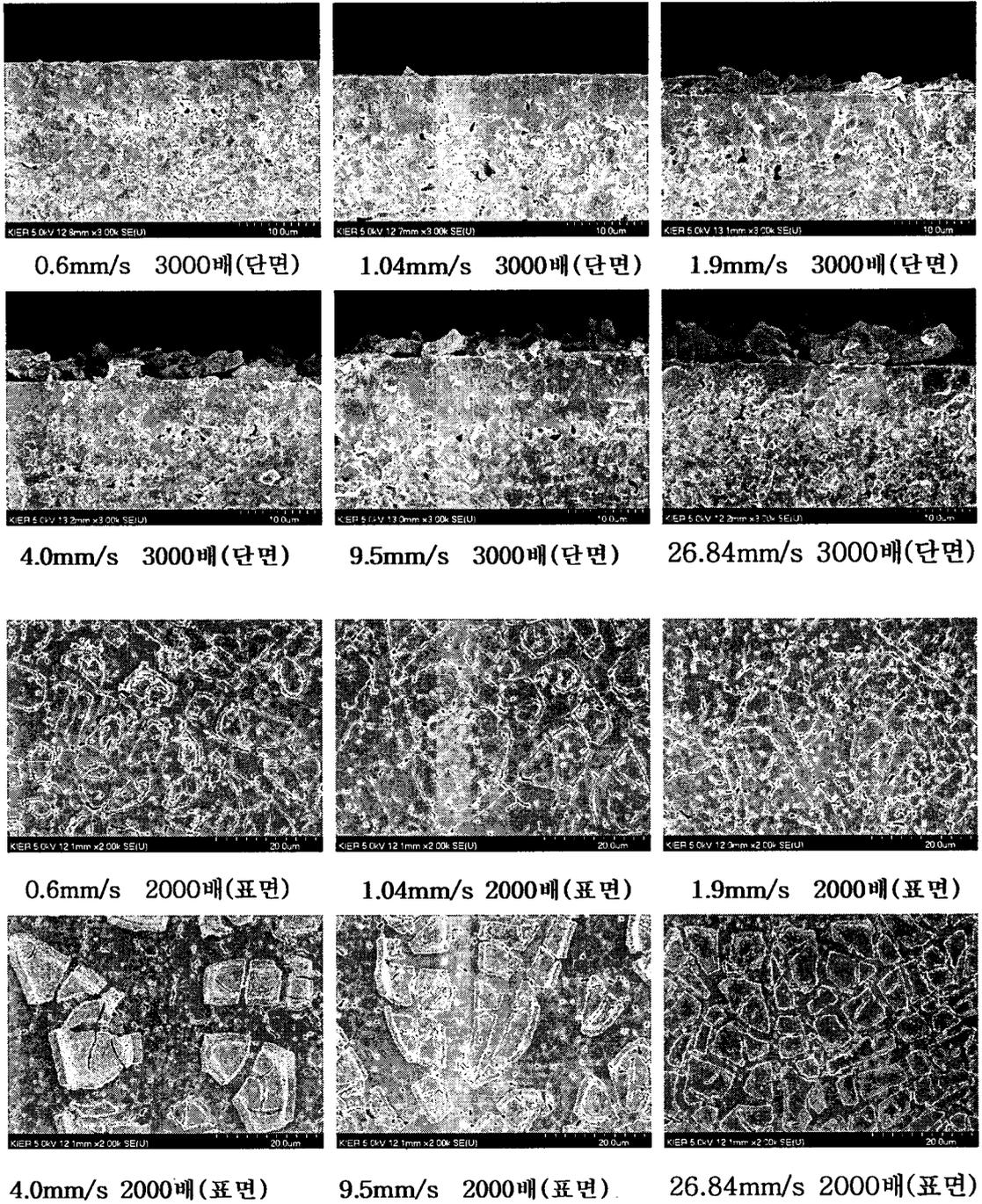
h_0 는 두께, U_0 는 지지체를 당기는 속도, η 는 졸의 점도, ρ 는 졸의 밀도, γ_{LV} 는 표면 장력, g 는 중력 가속도이다. 위의 관계식을 통해서 졸의 점도와 지지체를 당기는 속도가 작을수록 박막이 되므로 딥핑 속도에 따른 영향에 대해 실험하였다. [그림 3-19]의 장치를 이용하여 딥 코팅 속도 변수(0.6, 1.04, 1.9, 4.0, 9.52, 26.84 mm/s)에 따라 막 두께를 관찰하였다. 막 두께의 관찰이 가능한 졸 농도 1.9 M을 선택하였고, 젤안정화제 DMA 1 wt%, 계면활성제 Triton-X 1 wt%를 첨가하여 딥코팅 하였다. 코팅 공정 중 건조온도는 25 °C, 코팅과 건조 공정은 각각 3번씩 반복되었다. 각각의 디스크는 1400 °C에서 5시간 소결된 후 전해질 층의 치밀성과 표면 분석을 위해 가스누출시험과 SEM으로 분석되었다. 각각의 코팅속도에 따라 코팅한 후 건조 상태에서 겔의 균열이 발견되지 않았다. [그림 3-20]은 각각의 코팅속도에 따른 디스크를 소결한 후 관찰한 것으로 4번(9.52 mm/sec)과 5번(26.84 mm/s)에서 육안으로도 균열이 관찰되었다. 각각의 디스크는 표면과 단면을 관찰하기 위해 SEM으로 관찰되었고 [그림 3-21]에 나타내었다. [그림 3-21]에서 보듯이 속도가 증가할수록 코팅층의 두께가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 졸 코팅층이 단면사진에서는 균열 발생이 발생되며, 단면사진에서는 박리현상이 일어나 치밀한 박막을 얻을 수 없었다. 이러한 원인은 슬러리층에 있는 존재하는 미세기공으로 모세관력에 의해 겔이 응축되면서 균열이 발생하는 원인과, 졸의 농도가 낮아 겔 상태로 되면서 치밀한 막을 형성하지 못하는 것으로 판단된다. [그림 3-22]은 각각의 코팅속도에 따라 가스누출을 시험한 결과로 층의 박리현상과 균열로 인해 가스누출의 경향성을 판단할 수 없었다.



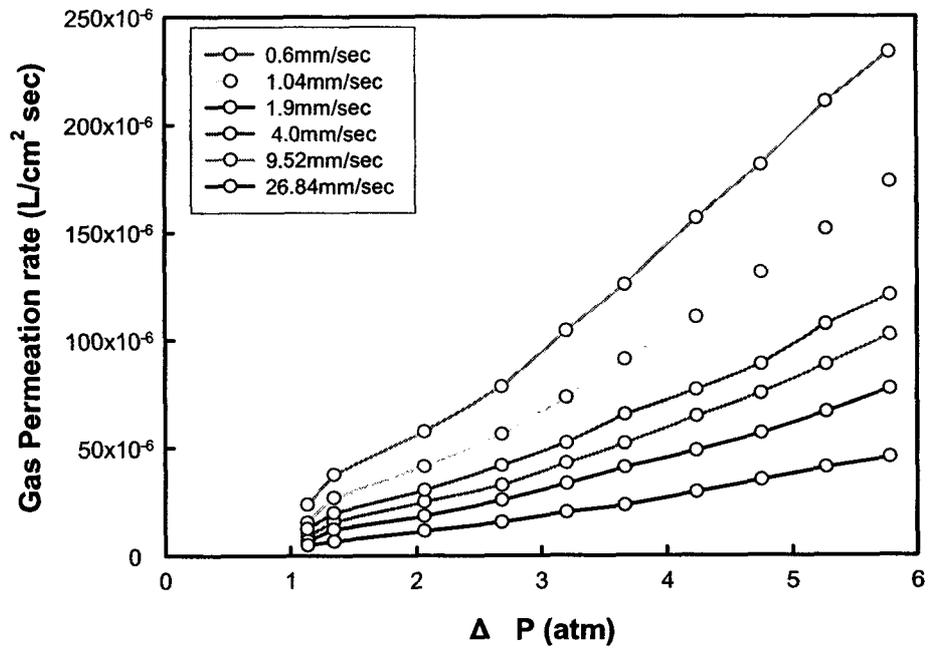
[그림 3-19] 딥 코팅 장치



[그림 3-20] 코팅속도에 따른 디스크 사진



[그림 3-21] 딥 코팅 속도에 따른 SEM 사진

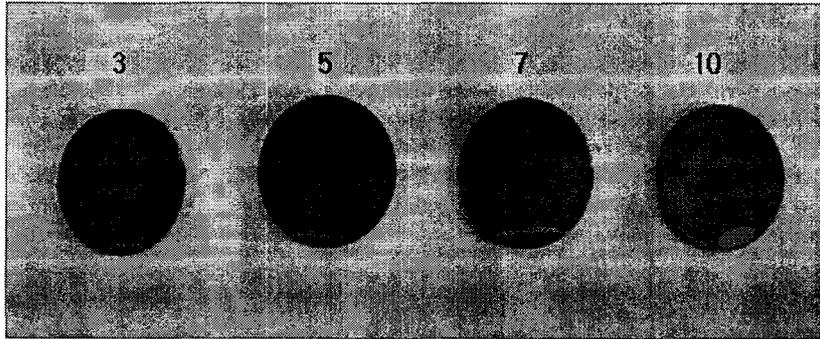


[그림 3-22] 딥 코팅 속도에 따른 가스누출시험

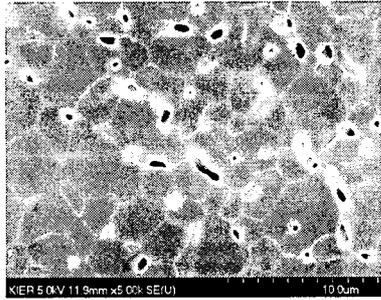
나. 코팅 횡수의 효과

YSZ 증합졸 중에서 건조과정 중에 균열이 발견되지 않는 최소의 졸 농도인 0.78 M의 졸을 이용하여 코팅 횡수에 대한 영향을 관찰하였다. 졸의 건조 중 발생하는 균열을 줄이기 위해서 졸에 DMA 1 wt%를 첨가하였다. 코팅 공정 중 딥핑 속도는 1.9 mm/s, 건조 온도는 25 °C, 코팅과 건조 공정은 각각 3번씩 반복되었다. 각각의 디스크는 1400 °C에서 5시간 소결된 후 전해질 층의 치밀성과 표면 분석을 위해 가스누출시험과 SEM으로 분석되었다. [그림 3-23]는 코팅횡수에 따른 디스크의 현미경 사진을 나타낸 것이다. 코팅횡수가 증가할수록 딥코팅 시 디스크의 밑 부분에 졸의 표면장력으로 인해 균일하게 코팅되기 전에 졸 용액으로부터 들어 올려져 졸의 농도가 증가하고 용매가 건조되면서 점도가 증가하게 되어 균열이 발생하는 것으로 사료된다. [그림 3-24]은 각각의 디스크를 SEM으로 표면을 분석한 것이다. 졸의 농도가 매우 낮기 때문에 코팅에 따른 졸 층을 발견할 수 없었다. 또한 졸 코팅에도 불구하고 전해질 슬러리 층에서 발견되는 미세기공이 관찰되었다. 졸 코팅의 치밀함을 알기위해 [그림 3-25]의 장치를 이용하여 연료로 사용하는 수소와 가장 유사한 헬륨가스로 누출 시험하였다. 가스누출 시험은 압력 조절 장치(PC-50PSIG-D, Alicat Scientific Inc.)를 이용하여 압력차에 따라 디스크를 통과한 헬륨가스의 유출을 가스 측정 장치(M-1SCCM-D, Alicat Scientific Inc.)를 사용하여 측정하였다.

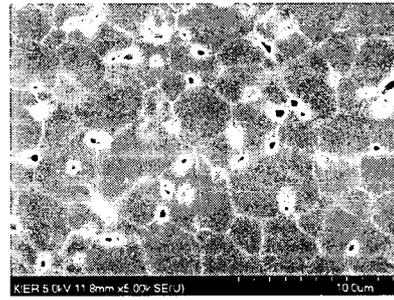
[그림 3-26]는 코팅횡수에 따른 가스누출시험을 나타낸 그래프이다. 코팅 횡수가 증가할수록 가스누출이 감소하나 졸 코팅층이 슬러리 코팅층의 미세기공을 막지 못해 연구소 규정인 1기압 차에서 $8 \times 10^{-7} \text{ l/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 을 만족하지는 못했다.



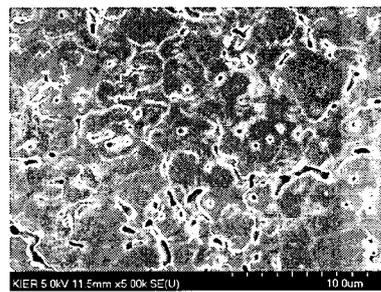
[그림 3-23] 코팅 횟수에 따른 디스크 사진



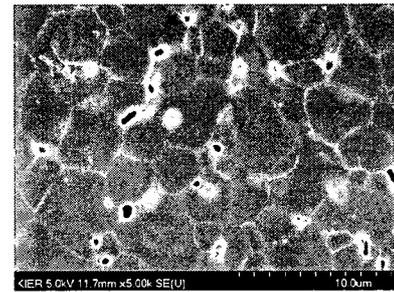
졸 코팅 3회 2000배



졸 코팅 5회 2000배

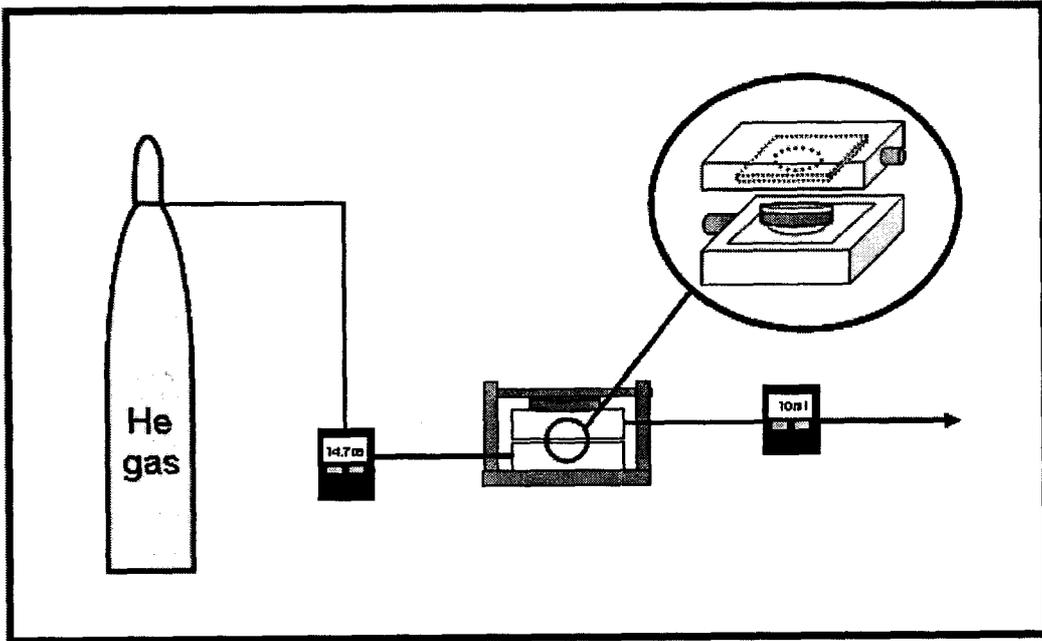


졸 코팅 7회 2000배

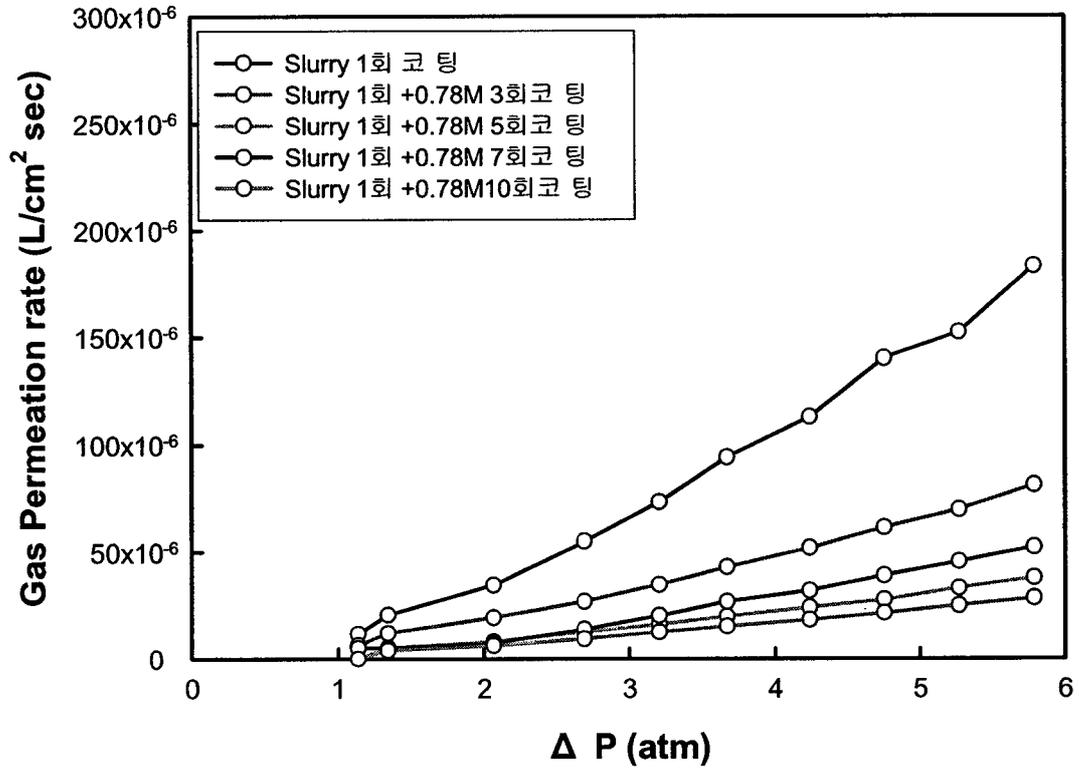


졸 코팅 10회 2000배

[그림 3-24] 졸 코팅 횟수에 따른 전해질의 표면 SEM 사진



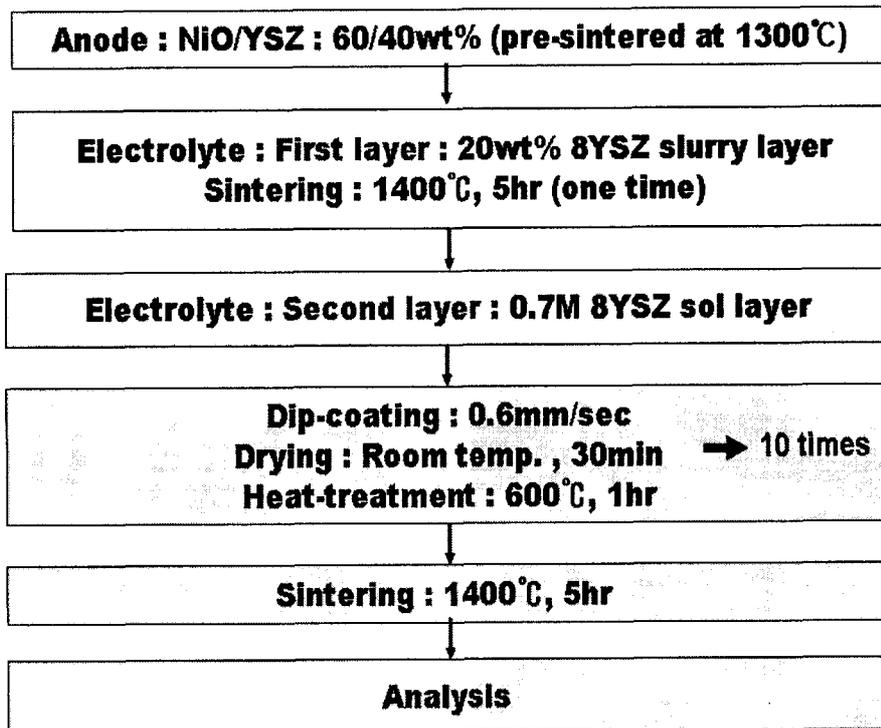
[그림 3-25]가스누출 시험 장치



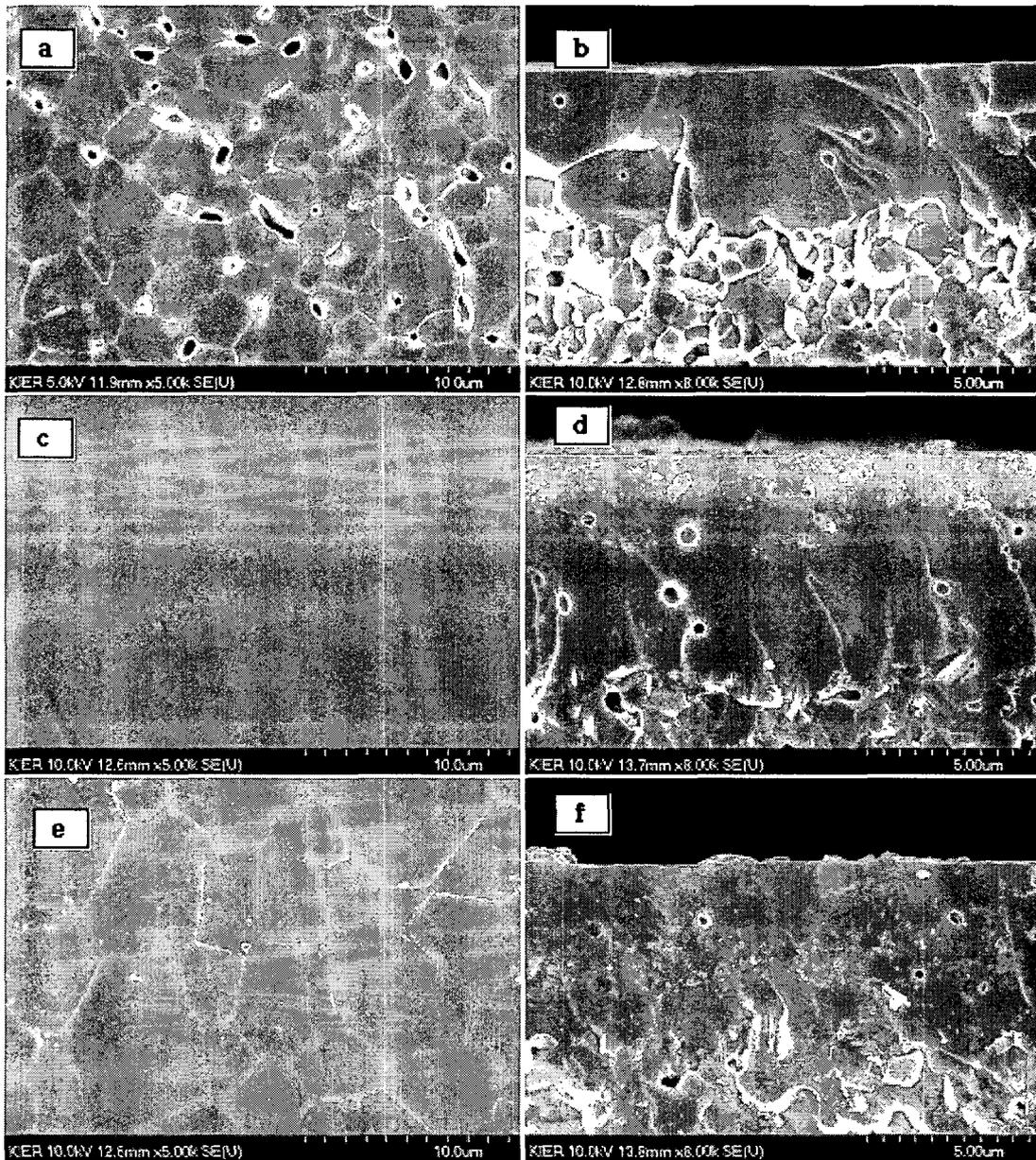
[그림 3-26] 코팅 횟수에 따른 가스누출시험

다. 열처리의 효과

합성된 YSZ 졸을 사용하여 전해질 졸 코팅막의 제조과정에서 발생하는 졸의 낮은 입자 농도와 유기물의 분해로 발생하는 기공을 최대한으로 감소하기 위해 열처리 과정을 추가하였다. 열처리 조건은 TG/DTA 분석을 통해 600 °C에서 1시간으로 결정하고 열처리 시 유기물의 급속한 분해와 전해질 슬러리와 졸 코팅층 간의 열팽창계수 차이에 의한 균열을 억제하기 위해 승온 속도는 1 °C/min으로 하였다. 최종 전해질은 슬러리 층에 앞의 실험에서 균열이 발생하지 않는 최적의 졸 농도 0.7 M의 졸을 이용하여 딥코팅 하였다. 이때 딥코팅 속도는 박막을 위해 0.6 mm/sec로 하여 코팅하고, 상온에서 30분간 건조한 후 600 °C에서 1시간 열처리했다. 이러한 코팅 공정은 10번 반복되었고 최종 적으로 코팅 공정을 마친 후 1400 °C에서 5시간 소결했다. 소결이 완료된 전해질은 SEM을 통하여 표면과 단면을 관찰하였으며, 가스누출시험을 통해 치밀한 박막이 형성 여부를 판단했다. 코팅 공정에서 전해질 막을 제조하는 최종적인 공정은 [그림 3-27]에 나타났다. [그림 3-28]은 코팅 공정 중 관찰된 전해질 막의 SEM 사진이다. (a), (b)는 전해질 슬러리를 코팅한 후 1400 °C에서 5시간 소결한 사진으로 표면에서 미세기공을 관찰할 수 있었으며, 단면에서 슬러리 전해질 층 약 6 μm의 두께를 확인할 수 있었다. (c), (d)는 전해질 슬러리 층 위에 0.7 M의 졸을 0.6 mm/sec의 속도로 딥코팅 한 후 상온에서 30분 건조하고 600 °C에서 1시간 열처리하였다. 이러한 코팅공정을 열 번 반복한 디스크의 SEM 사진이다. 표면 사진에서 슬러리 코팅층에서 보이는 미세기공이 관찰되지 않았으며, 결정화도 진행되지 않은 것으로 사료된다. 단면사진에서 코팅 공정을 거친 졸 코팅층이 약 1 μm의 두께를 가지고 있음이 확인되었다. 이때 졸 코팅층은 전해질 슬러리 코팅층의 입자크기가 다르므로 관찰되는 것으로 사료된다. (e), (f)는 전해질 슬러리와 졸 코팅을 마친 후 1400 °C에서 5시간 소결된 디스크의 SEM 사진으로 입계가 형성되었으며, 전해질 층은 약 7 μm의 두께를 갖는 것으로 관찰되었다. 전해질 막은 음 손실을 줄이기 위해서는 매우 치밀해야 하며, 그 두께가 10 μm를 넘지 말아야 한다. 이러한 이유로 졸 코팅 공정을 사용하였을 때 슬러리 층에서 발견되는 미세기공을 제거하고 치밀한 막을 형성할 뿐 아니라 전해질의 두께도 10 μm 이내로 제어가 가능하였다.



[그림 3-27] 졸을 이용한 전해질 박막 제조 공정.

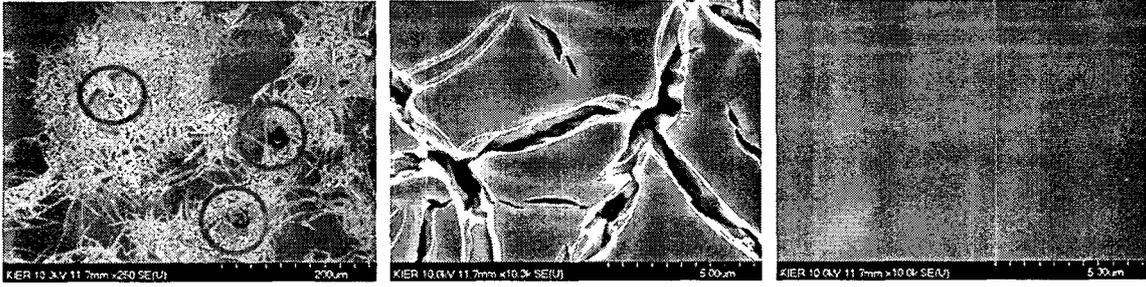


[그림 3-28] 코팅 공정에 따른 SEM 사진

- (a) 슬러리 코팅층(1400℃, 5hr, 표면) (b) 슬러리 코팅층(1400℃, 5hr, 단면)
(c) 졸 코팅층(코팅 공정 후, 표면) (d) 졸 코팅층(코팅 공정 후, 단면)
(e) 전해질 층(1400℃, 5hr, 표면) (f) 전해질 층(1400℃, 5hr, 단면)

1) 열처리 온도의 효과

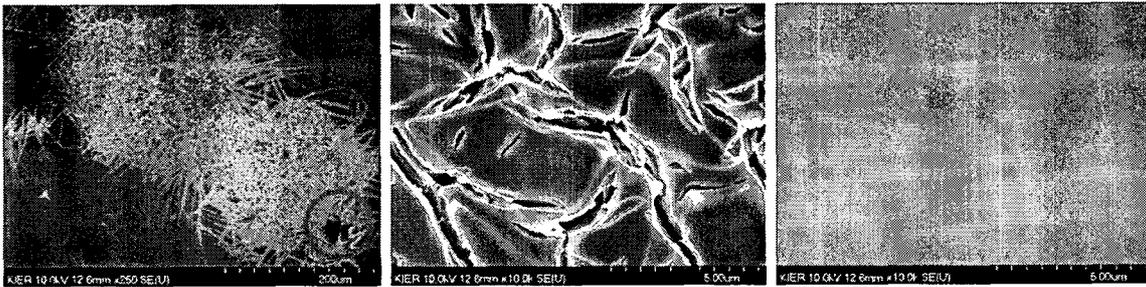
YSZ 졸 농도 0.7 M을 이용하여 딥코팅 하였다. 이때 딥코팅 속도는 박막을 위해 0.6 mm/sec로 하여 코팅하고, 상온에서 30분간 건조한 후 각각의 열처리 온도에 따라 1시간 동안 열처리했다. 이러한 코팅 공정은 10번 반복되었고 최종 적으로 코팅 공정을 마친 후 1400 °C에서 5시간 소결했다. 코팅 공정 후 전해질과 소결이 완료된 전해질은 SEM을 통하여 표면과 단면을 관찰하였으며, 소결된 전해질은 가스누출시험을 통해 치밀한 박막이 형성 여부를 판단했다. 그림 41.은 코팅 공정 중에 열처리 온도에 따른 SEM 사진이다. [그림 3-29]의 표면 사진에서 보면 슬러리 전해질 층의 미세기공 부분에 졸 코팅 시 모세관력에 의해 졸 막 표면에 균열이 발생하는 것이 발견되었다. 균열이 발생하는 표면 사진과 균열이 발생되지 않은 표면 사진을 각각 나타내었으며, 균열이 생기지 않은 표면에는 매우 치밀한 막이 형성되었음이 확인되었다. 열처리 온도에 따른 표면 SEM 사진에서는 편향 주위에 똑같이 균열이 발생하였으며, 온도 증가에 따른 큰 차이점을 발견하지는 못했다. 그러나 각각의 열처리 온도에 따라 코팅 공정을 거치고 1400 °C에서 5시간 소결을 마친 전해질 막에 대한 가스누출시험 결과 [그림 3-30]에서 모든 열처리 온도가 연구소 규정인 1기압 차에서 $8 \times 10^{-7} \text{ l/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 을 만족하였지만, 열처리 온도 300 °C에서는 기압 차의 증가에 따라 매우 빠른 속도로 가스가 누출됨을 알 수 있다. 가스누출시험 결과 운전에서 필요한 기압 차에 따라 열처리 온도의 선택이 가능하고, 온도를 저감함으로써 코팅 공정의 시간을 단축이 가능하였다.



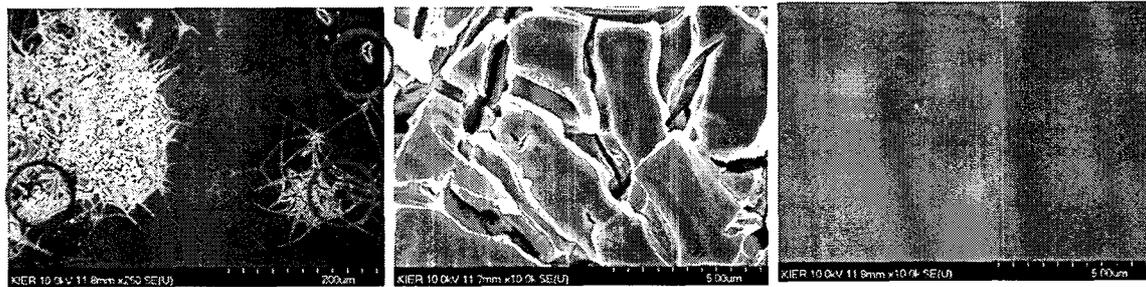
300°C, 1hr



400°C, 1hr

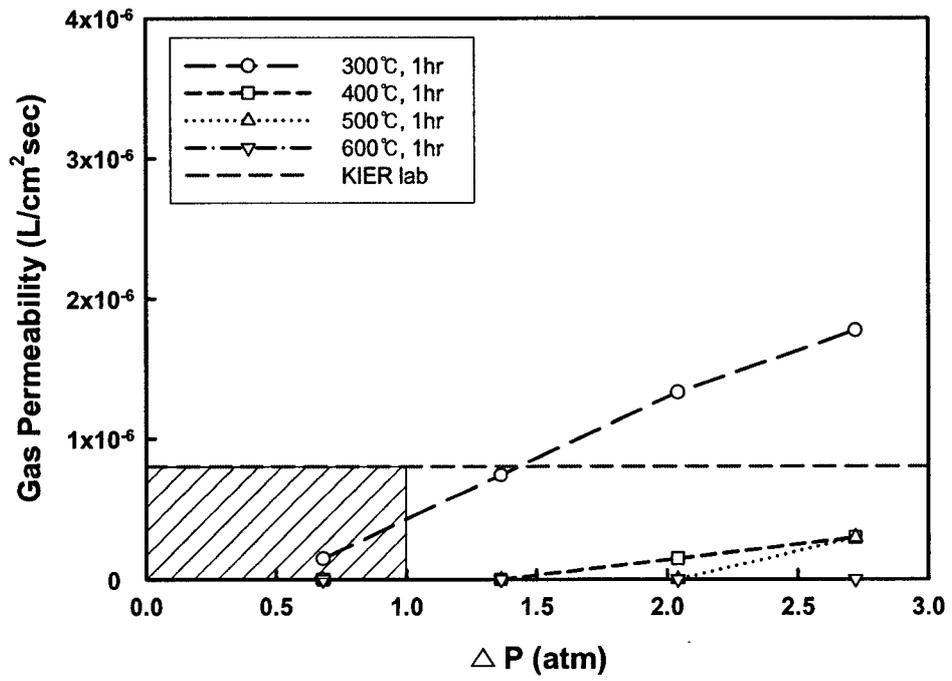


500°C, 1hr



600°C, 1hr

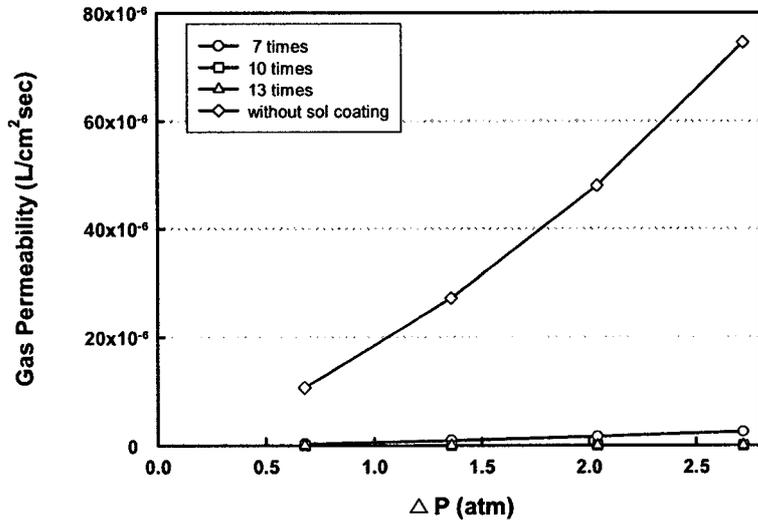
[그림 3-29] 코팅 공정 중 열처리 온도에 따른 SEM 사진



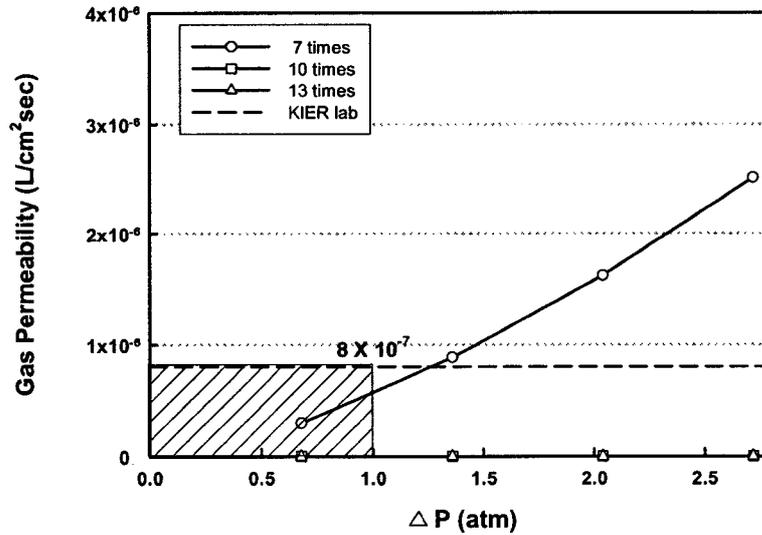
[그림 3-30] 코팅 공정 중 열처리 온도에 따른 가스누출시험

2) 코팅 공정 횟수의 효과

YSZ 졸 농도 0.7 M을 이용하여 딥코팅 하였다. 이때 딥코팅 속도는 박막을 위해 0.6 mm/sec로 하여 코팅하고, 상온에서 30분간 건조한 후 600 °C에서 1시간 동안 열처리했다. 이러한 코팅 공정은 각각의 조건에 따라 반복되었고 최종 적으로 코팅 공정을 마친 후 1400 °C에서 5시간 소결했다. 소결된 전해질은 가스누출시험을 통해 치밀한 박막 형성 여부를 판단했다. [그림 3-31]은 코팅 공정 횟수에 따른 가스누출시험을 나타낸 것이다. (a)는 슬러리 코팅층과 코팅 공정을 마친 전해질 막의 가스누출을 나타낸 것으로 1기압 차에서 슬러리 코팅층의 가스누출은 $2 \times 10^{-5} \text{ l/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 인데 비해 졸 코팅 공정 횟수 7 번의 졸 코팅층의 가스누출은 $6.5 \times 10^{-7} \text{ l/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 으로 크게 줄었다. 또한 (b)에서 졸 코팅 공정 횟수 7번에서 연구소 규정인 1기압 차에서 $8 \times 10^{-7} \text{ l/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 만족하였으며, 졸 코팅 공정 횟수 10번 이상에서는 2.9 기압 차에서도 가스누출이 전혀 없었으므로 치밀한 박막이 형성되었다고 판단된다.



(a)



(b)

[그림 3-31] 코팅 공정 횟수에 따른 가스누출시험

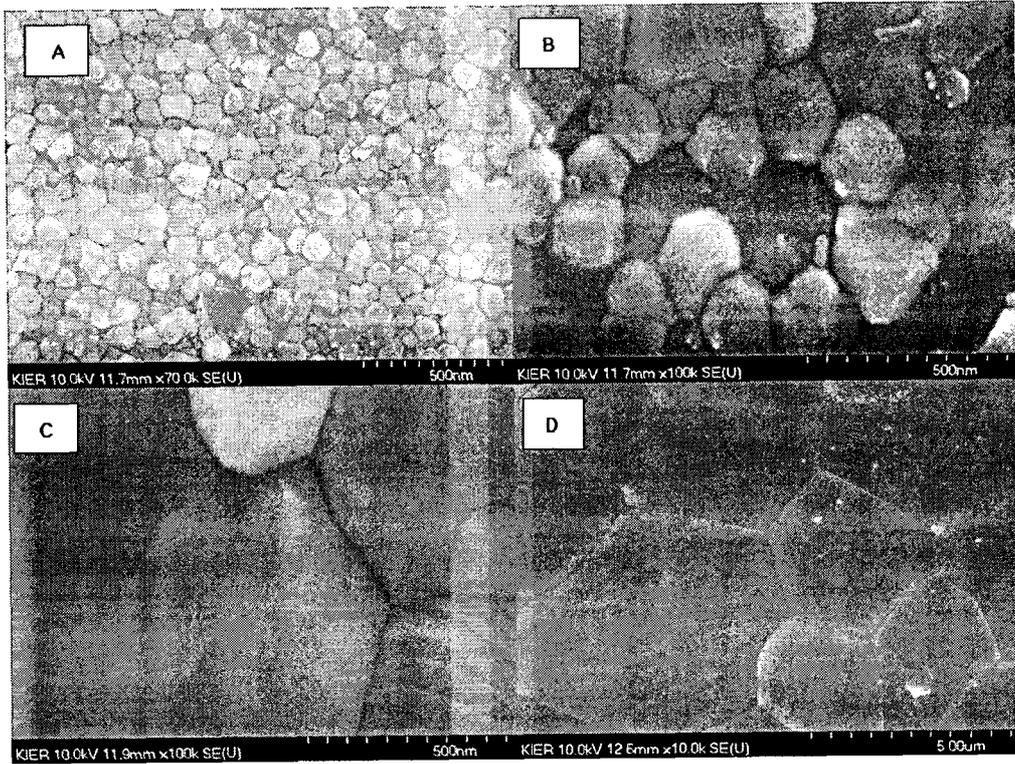
(a) 졸 공정에 의해 코팅된 전해질과 코팅되지 않은 전해질과의 가스 투과도 비교

(b) 졸 공정에 의해 코팅된 전해질의 가스 투과도

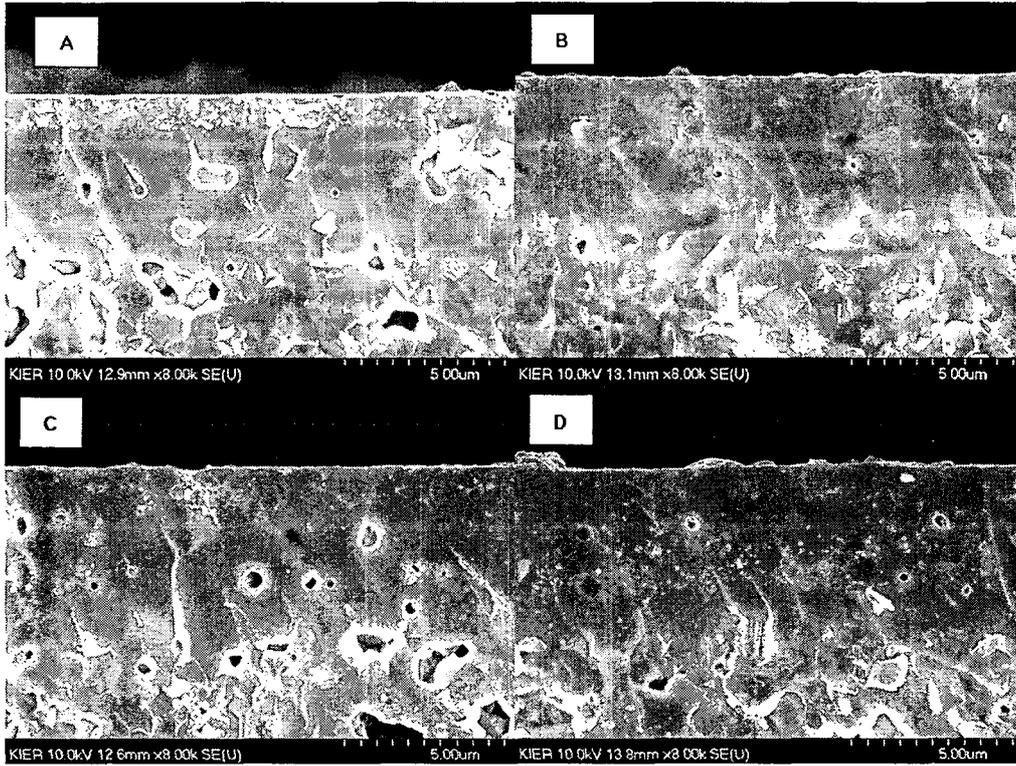
라. 소결 온도의 효과

소결(sintering)은 계면에너지를 구동력으로 하는 치밀화 과정으로 물질은 점성유동(viscous flow)이나 확산(diffusion)에 의해 기공을 제거하기 위해 이동하며 고체-기체간의 계면 면적을 감소시킨다. 비정질재료는 점성유동에 의해 소결되며 결정질재료는 확산에 의해 소결된다. 겔의 경우 겔 면적이 크고 그에 비해 물질이동 과정이 느리므로 낮은 온도에서도 충분히 소결할 수 있는 구동력을 가진다. 겔의 치밀화 동력학은 탈수산기(dehydroxylation)과정과 구조적 이완(structural relaxation) 과정이 동시에 진행되어 매우 복잡하다. 결정질 겔의 경우 결정립 성장(grain growth)과 상전이 과정이 더 복잡하게 일어나므로, 결정질 재료의 치밀화 동력학은 느리고 더 미세구조에 의존하게 된다. 상전이 중에 생긴 광범위한 결정립 성장과 함께 겔의 낮은 성형밀도(green density)가 정제된 소결이 될 수 있으므로 겔이 비정질일 때 소결하여 완전히 치밀화된 후 결정화를 시키는 것이 유리하다. 본 실험에서는 미세입자 구조가 소결온도에 따라 어떻게 변하게 되는지 관찰하였다. 0.7 M 8YSZ 졸 코팅 공정 후 소결온도에 따른 입자가 성장한 전해질 표면을 관찰한 SEM 결과이다. [그림 3-32] (a)는 졸 코팅한 전해질을 1100 °C에서 소결한 전해질의 표면 사진으로 대략 20~100 nm의 입자가 관찰됐다. (b)는 졸 코팅한 전해질을 1200 °C에서 소결한 표면 사진으로 대략 200 ~ 300 nm의 입자가 관찰됐다. (c)는 졸 코팅한 전해질을 1300 °C에서 소결한 표면 사진으로 대략 3 ~ 4 μm 의 입자가 관찰됐다. (d)는 졸 코팅한 전해질을 1400 °C에서 소결한 표면 사진으로 대략 5 ~ 7 μm 의 입자가 관찰됐다. 이러한 결과는 Tatsuya et al.의 연구결과와 유사한 것으로서 소결온도가 증가함에 따라 입자성장도 증가함을 나타낸 결과이다.

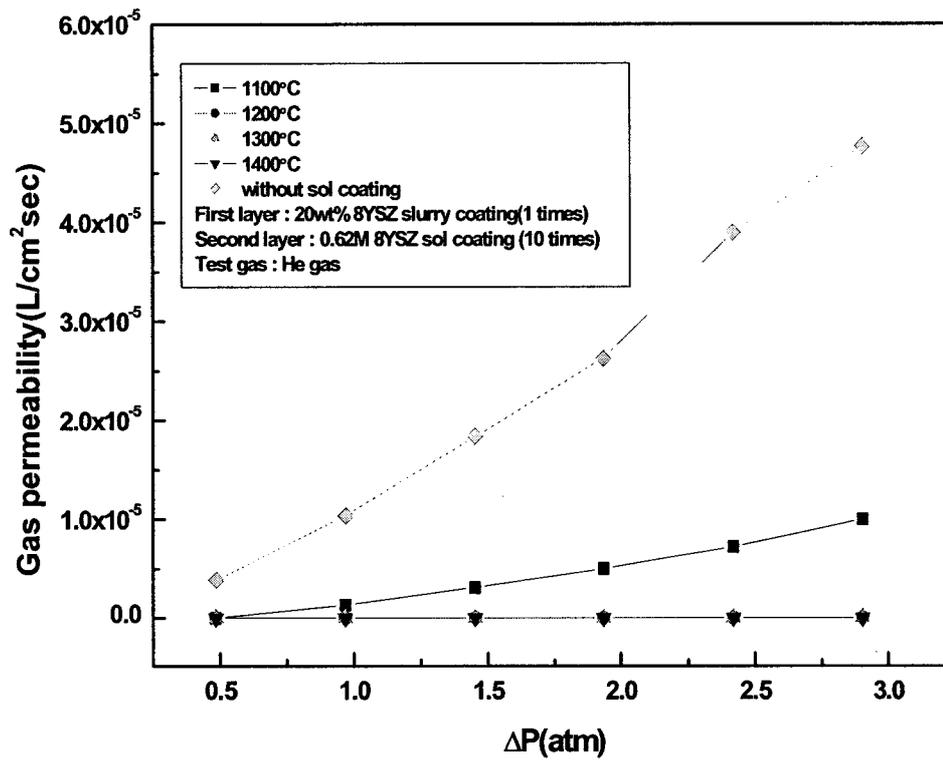
[그림 3-33] (a)는 졸 코팅 공정을 마친 후 소결온도 1100 °C에서 5시간 소결한 전해질로 코팅 공정 중 열처리를 마친 전해질과 유사한 약 1 μm 의 졸 코팅층이 관찰되었다. 이를 통해 슬러리층과 전해질 층의 입자크기의 차이를 보이므로 두 층의 구별이 관찰되는 것으로 판단된다. (b), (c), (d)는 각각 1200, 1300, 1400 °C에서 5시간 소결한 전해질로 슬러리 층과 구별이 불가능하였다. [그림 3-34]은 1200 °C ~1400 °C의 소결온도에 따른 He 가스투과도 시험을 나타낸 것으로, 1100 °C를 제외하고 1200 °C~1400 °C의 소결온도에서 모두 본 연구소의 허용기준치인 1기압에서 1.0×10^{-6} L/cm²·sec를 통과하는 우수한 가스 기밀 특성을 나타냈다. 이 범위에서 소결한 전해질의 경우 2.9 기압의 기압 차에서도 He 가스누출이 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 이 결과로 보아 1200 °C ~ 1400 °C의 온도범위에서 소결된 전해질은 박막의 치밀하고 우수한 소결 특성을 갖는 것으로 판단된다.



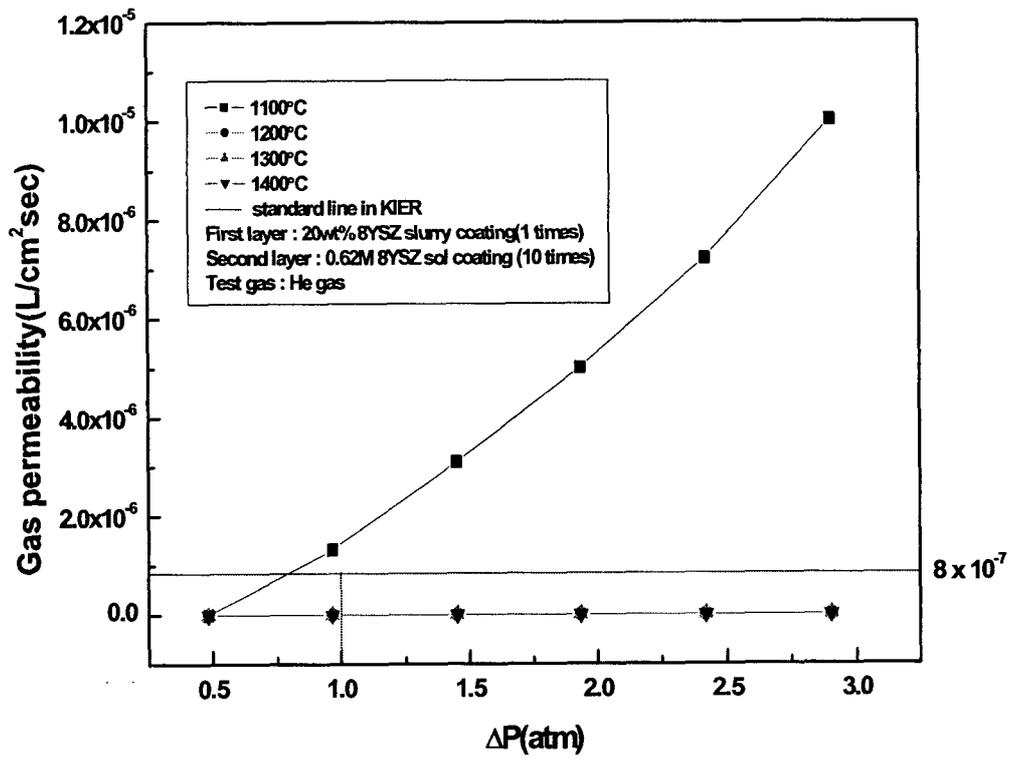
[그림 3-32] 소결온도에 따른 전해질 표면 SEM 사진
(a) 1100 °C (b) 1200 °C (c) 1300 °C (d) 1400 °C



[그림 3-33] 소결온도에 따른 전해질 단면
 (a) 1100 °C (b) 1200 °C (c) 1300 °C (d) 1400 °C



[그림 3-34] 소결 온도에 따른 가스누출시험



[그림 3-35] 소결 온도에 따른 가스누출시험

제 4 장 나노 전해질/전극(공기극) 복합 전극 제조 기술 개발

제 1 절 나노입자를 가지는 분말의 합성법

1. GNP(Glycine nitrate process)를 이용한 분말의 합성

GNP 공정은 주로 무기 산화물 제조에 사용되는 분말 제조공정이다. GNP 공정의 개발은 Pacufuc northwest laboratory의 L.A. chick와 그의 연구자들에 의하여 확립되었다. 초기 공정의 개발은 Lanthanum strontium chromite(La(Sr)CrO₃)와 Lanthanum strontium manganite(La(Sr)MnO₃)의 제조에 있어서 Pechini에 의해 개발된 공정을 대체하기 위하여 연구되었다.

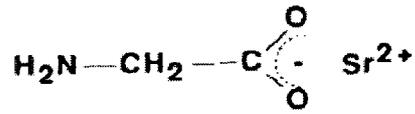
GNP 공정의 제조 방법은 금속 nitrate와 glycine을 증류수에 녹인 후, 과량의 물을 증발 시킨다. 이때 고점성의 용액이 얻어지며, 이 용액을 가열하면 자활발화에 의하여 산화물을 제조할 수 있다.

가. 착물형성 반응

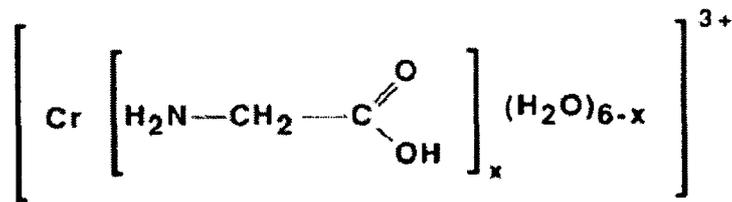
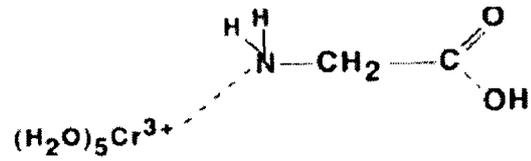
이들의 반응 메카니즘은 현재 두 가지의 메카니즘이 제안되어 있으며, 그 첫 번째로 금속염과 glycine간에 금속 착물을 형성하여 이들의 용해도를 증가시켜 과량의 수분제거에서도 석출을 방지하며 두 번째로 nitrate 이온이 산화물로 생성되기 위하여 발화반응에서 연료로 사용된다. glycine 분자의 양 끝으로 carboxylic acid group와 amine group을 가지고 있으며, 이러한 zwitterionic 특성은 다양한 크기의 양이온들과 착물형성에 효과적이다. 일반적으로 알칼리 금속과 알칼리토 금속은 carboxylic acid group과 착물형성이 용이하고, 전이금속 물질은 amine group 착물형성이 용이하다. 그림 1에서 반응에 의해 형성되는 착물을 나타내었다.

이러한 착물 형성 반응에 의하여 과량의 수분 증발에 의하여 금속 질산염과 glycine 수

용액은 매우 높은 점성을 나타낸다. 농축된 용액은 분자 규모에서 매우 균일하게 혼합되어 있는 용액이다.



(a)



(b)

[그림 4-1] 수용액 상태에서 존재하는 금속-glycine 착물형태
 (a) carboxylate group에 의한 착물 (b) amine group에 의한 착물

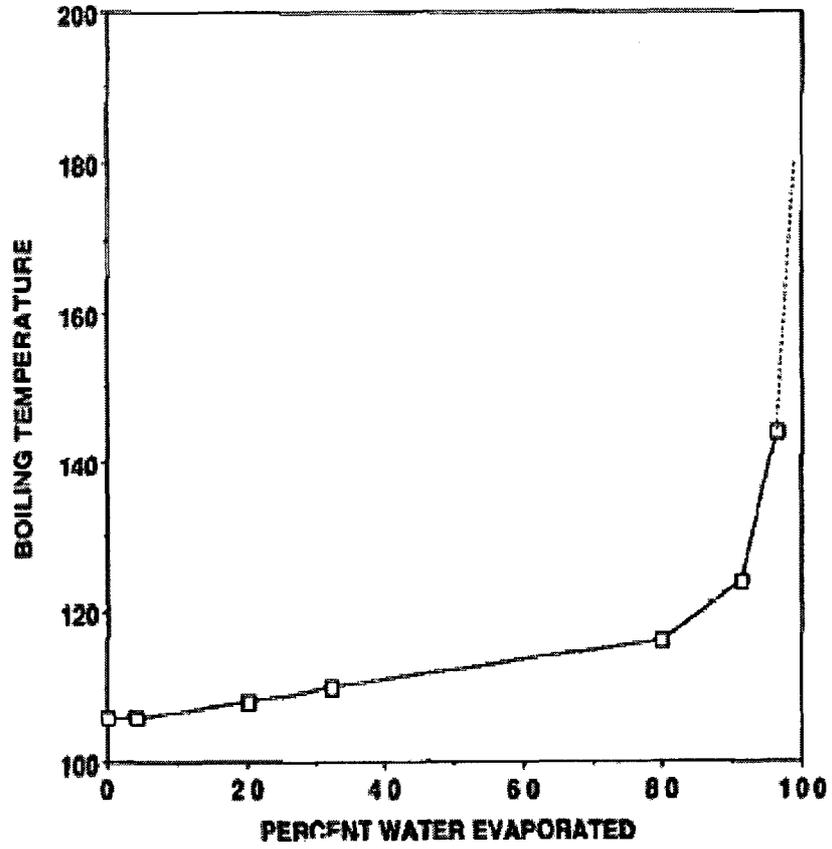
나. 발화반응

금속질화염-glycine 수용액은 잔류 수분이 모두 증발하게 되면 전구체의 자활 발화에 의하여 세라믹 분말이 제조된다. [그림 4-2]에서 혼합 수용액의 잔류 수분양에 따른 끓는 온도의 변화를 나타내었다.

전구체의 자발적인 발화는 180℃에 도달하면 반응이 진행되는 것으로 관찰되었으며, Pechini 공정의 'charring' 반응과는 다른 반응이다. GNP 공정의 발화 반응은 매우 빠르게 진행되며, 자활 발화되며, 또한 산화제와 연료의 비율을 적당히 조절하면 완전한 반응이 일어난다. 이러한 발화 반응은 수초내에 발생한다. [그림 4-3]은 GNP 공정의 반응을 보여주고 있다.

불꽃 온도는 약 1450℃까지 올라가며 glycine/ nitrate의 비율이 0.552일 때 가장 높은 불꽃 온도를 나타내었다. 산화물 제조에 있어서 최적의 glycine/nitrate 비율은 자활 발화에서 발생하는 불꽃 온도가 최고의 온도를 나타내는 점에서 최적의 분말 제조 조건을 찾을 수 있다. 하지만, 몇몇 예외 물질로 저온 초전도 물질의 경우, 이들 물질들은 최고 높은 불꽃 온도에서 과소결 혹은 용융되기도 한다. 이러한 물질은 glycine/nitrate 비율을 증가시켜 최고 불꽃 온도를 피해야 하며, 이때 자활 발화 반응은 매우 느리게 진행된다. 또한 glycine 양이 과량으로 첨가되었을 낮은 반응 온도에 의하여 발생 할 수 있는 질화염의 중간단계 생성물의 제조를 억제 할 수 있다.

glycine nitrate 공정은 매우 빠르고, 에너지를 절감 할 수 있으며, 특히 매우 균일한 단일상의 세라믹 분말 제조에 매우 효과적이다. 이 공정을 이용할 경우 매우 높은 비표면적을 가지고 있는 분말이 제조되어지며, 제조 반응 후 잔류 유기물 성분의 조성이 매우 낮다. 적절한 조성의 비로 반응 시켰을 경우, 가스로 배출되는 물질은 H₂O, CO₂, N₂만이 존재한다[49].



[그림 4-2] glycine-nitrate 전구체 용액의 수분함량에 따른 끓는점 변화[49].



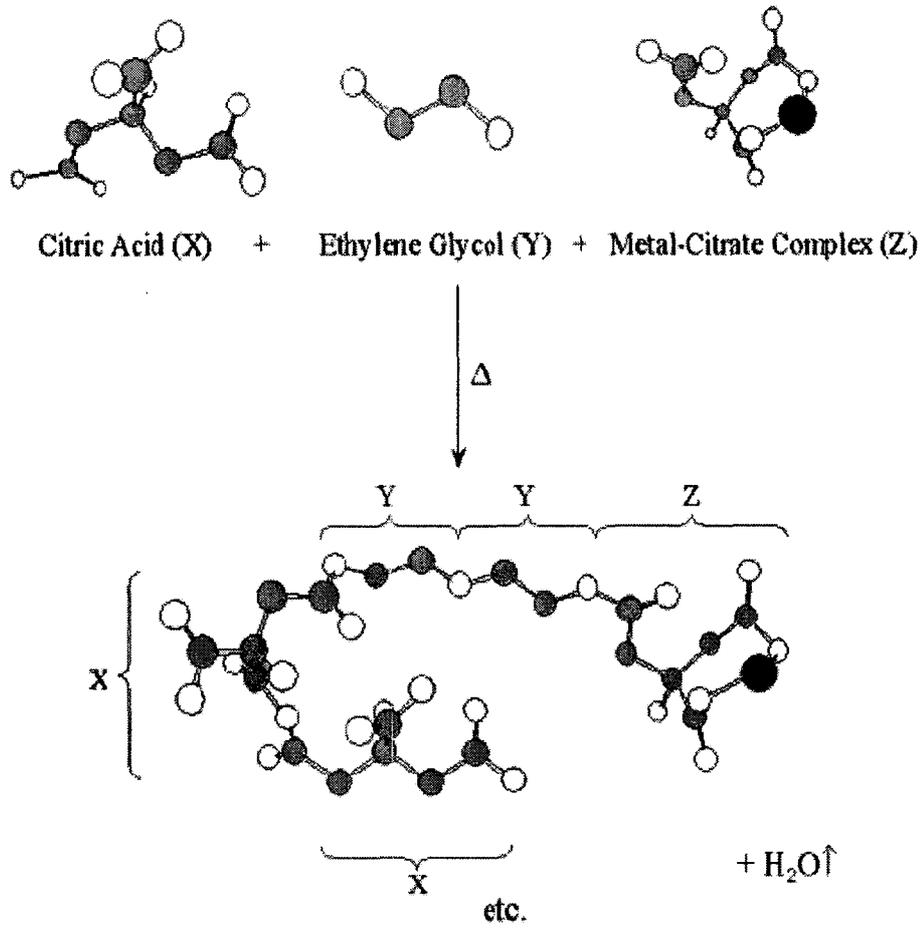
[그림 4-3] 전형적인 glycine nitrate process의 공정 사진[49].

2. Pechini 법을 이용한 분말의 합성

Pechini 공정은 1967년에 pechini에 의하여 개발되었다. 이 공정은 sol-gel 공정중 하나로써 금속제조에서 있어 일반적인 sol-gel 공정 중 가수분해 반응의 평형에 의하여 발생하는 역반응을 억제하는 보다 높은 수율의 생성물을 얻을 수 있는 공정이다. 처음 Pechini는 박막제조를 위하여 이 공정을 이용하였으나 후에 분말제조 공정으로 개발하였다.

Pechini 공정은 citric acid와 같은 유기 chelating agent와 금속 물질 간 착물을 형성하는 것으로 알려져 있으면 있으며, 또한 ethylene glycol 과 같은 polyalcohol이 첨가되면서 chelate와 polyesterification 반응에 의하여 연결된다. 결과로, 이들 반응을 통하여 반응 혼합물인 gel을 형성하게 된다. 형성된 gel을 건조 후 가열하면 gel의 유기성분이 열분해를 시작하고 이결과로 뭉친 형태의 마이크로 이하의 분말입자를 얻을 수 있다. 이러한 공정은 다음 [그림 4-4]에서 개략도를 나타내었다.

Pechini 공정은 hydroxo 착물의 생성을 억제할 수 있다는 장점을 가지고 있다. chelating agent는 다양한 금속과 넓은 pH범위에서 안정한 착물을 형성한다. 이로 인하여 보다 간편하게 원하는 산화물을 생성할 수 있다.



[그림 4-4] 금속이온, citric acid, polyol간의 응축반응에 대한 개도 : pchhini 공정에서 초기 형태[48].

가. 킬레이트 시약의 선택과 착물 형성

Pechini 공정에는 citric acid를 대체하는 다양한 chelating agent가 사용되고 있으면 Ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA)가 통상적으로 citric acid를 대신하여 사용하는 경우도 있다. EDTA는 거의 모든 금속 양이온과 결합 할 수 있기 때문에 착물 형성제로 많이 이용되고 있다. EDTA의 4개의 carboxylate group은 용액의 pH정도에 따라 다양한 리간드로 작용한다. 비록 EDTA의 착물 형성 능력이 pH의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이나, carboxylic acid 와 polyalcohol간의 polyesterification 반응에서 산촉매가 gelation을 위해서 필요하다. 다행히도, EDTA의 zwitterionic 특성에 의하여 높은 산도(pH<4)에서도 bidentate 리간드로 다양한 금속이온과의 결합력을 보여주고 있다.

Oxalic acid와 Poly(vinyl alcohol)(PVA)와 같은 polymeric alcohol들도 Pechini 공정에서 citric acid를 대체하는 chelating agent가 사용되고 있다. Polymeric alcohol의 경우, 고분자의 3D 그물구조를 가지고 있기 때문에 부가적인 polyol과의 esterification 반응이 필요 없다. 고분자 물질은 고분자 용액에 녹아있는 금속이온과 함께 태워지며, 고분자들이 열분해로 인하여 부가적으로 전구체의 소성이 이루어진다. 이러한 반응은 때로는 polymer combustion syntheses라고 부른다. 이렇게 pechini 공정은 다양한 공정이 개발되었다. 하지만, 이 공정에서 반응 메카니즘이 gel 형성 혹은 단순히 고분자 내에 금속 착물의 침전 인지는 명확히 밝혀지지 않는 것이다. 하지만 이 공정에서 특징은 상대적으로 큰 결정크기와 불규칙한 형태를 가지려고 하는 경향의 반응이라는 것에 주의 하여야 한다.

<표 4-1> Pechini 공정을 이용한 산화물 제조예[48].

compd	starting material	chelating agent	polymerization agent	calcination temp (°C)	product size (nm)
ZnTiO ₃	Zn(OAc) ₂	CA	EG	500-1000	18-31
SrTiO ₃	Ti(OBu) ₄	CA + PAA	EG	550-700	<500
YNi _{0.33} Mn _{0.67} O ₃	Ti(OBu) ₄ Y(NO ₃) ₃ Ni(NO ₃) ₂ Mn(NO ₃) ₂	CA	EG	750-800	17
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Y(NO ₃) ₃ BaCO ₃ CuCO ₃	CA	EG	920	not stated
Y _x Zr _{1-x} O _{2-x/2}	Y(NO ₃) ₃ ZrCl ₄	CA	EG	600-1000	~20
Zr _x Ce _{1-x} O ₂ (x = 0.35)	ZrOCl ₂ (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	glycine	none	600	13
BaTiO ₃	BaCO ₃	CA	EG	700-1100	50-340
BaCeO ₃	Ti(OPr) ₄ BaCO ₃ Ce(NO ₃) ₃	CA	EG	800-1000	~100
LaCoO ₃	La(NO ₃) ₃ Co(NO ₃) ₂	glycine	none	800	35
RE _x Li _{1-x} NbO ₃ (RE = La, Pr, Sm, Er)	Li ₂ CO ₃ Nb-ammonium complex La ₂ O ₃ Pr ₂ (CO ₃) ₃ Sm ₂ (CO ₃) ₃ Er ₂ (CO ₃) ₃	CA	EG	500-900	40-60
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	La(NO ₃) ₃ SrCO ₃ Cu(NO ₃) ₂	CA	EG	900	<1 μm
Pb ₃ MgNb ₂ O ₉	PbCO ₃ MgCO ₃ Nb(OEt) ₅	CA	EG	400-800	~50
Bi ₂ Sr ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{4+2n+3} (n = 1, 2, 3)	Bi(NO ₃) ₃	EDTA	none	700	not stated

나. Pechini 법의 한계

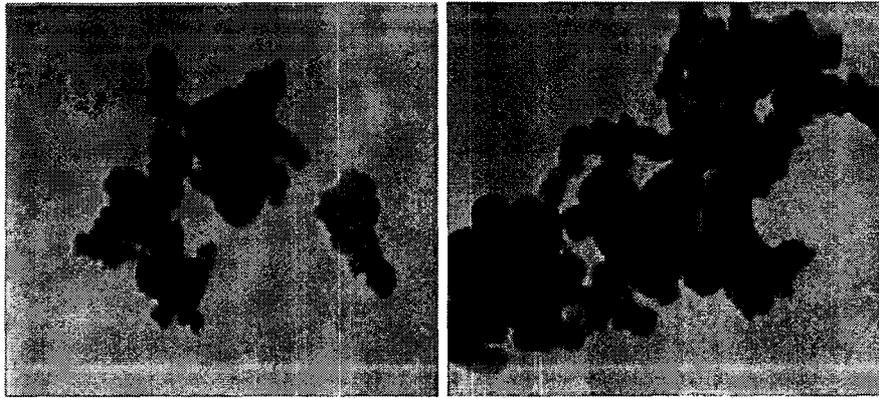
Pechini 공정의 첫 번째 단점은 입자의 크기, 모양, 형태등의 조절이 어렵다. 금속 자체가 gel 그물구조를 형성하는 일반적인 sol-gel 공정과는 다르게 pechini 공정의 gel 그물구조는 chelating agent와 Polymeric alcohol의 esterification 반응에 의하여 형성된다. 금속이온은 유기 매트릭스에 잡혀있게 되고, 금속간 결합은 약한 결합을 하게 된다. 때문에 pechini 공정으로는 다양한 형상의 입자를 제조 할 수는 없다. 소성 후 얻어지는 입자는 항상 구형과 같은 형상을 가지고 있으며, 이들의 영긴 형태의 입자만을 얻을 수 있다.

pechini 공정은 입자크기를 조절 할 수 있으나 이것은 공정에서 첫 번째 단계인 소성단계의 온도 변화를 통해서만 가능하다. 만약 순수한 물질을 얻으려고 한다면, 적어도 300 °C이상의 소성온도가 필요하다. 그리고, 몇몇의 chelating agent의 경우는 더 높은 분해온도가 필요할 때도 있다. 더욱이, Pechini 공정으로는 다른 종류의 합성물의 합성은 어려우며, 단지 산화물의 제조만으로 국한된다. 이러한 제한 사항에서도 pechini 공정은 미세입자 제조에 사용되며, 전극재료 제조에 다양하게 이용되고 있다.

다. Pechini 법을 이용한 산화물 제조

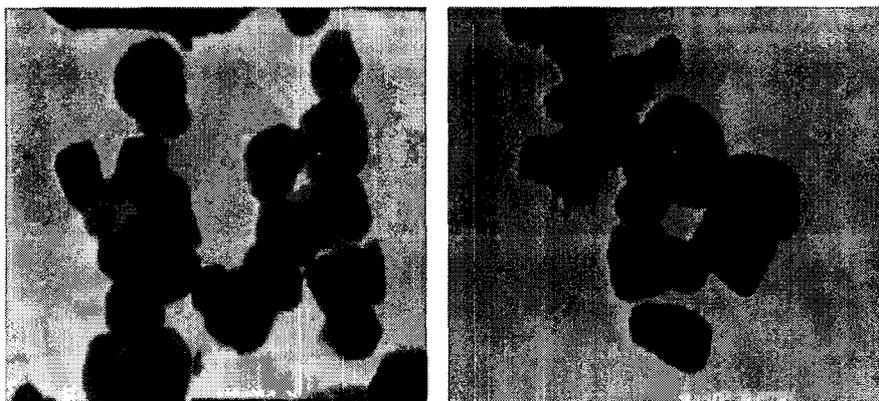
다년간 pechini 공정을 이용하여 수많은 산화물이 제조되었다. <표 4-1>에서 기존에 제조되었던 산화물에 대한 예를 나타내었다. 현재 대부분의 pechini 공정을 이용한 합성에서 chelating agent로 citric acid가 많이 사용되며, polyol로는 ethylene glycol이 사용되고 있다. pechini 공정을 이용하여 수십nm에서 수 μ m까지의 입자들이 합성되며 다양한 산화물이 제조되고 있다.

pechini 공정을 이용한 실예를 살펴보면, 이차전지 전극으로 이용되는 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ 의 경우에는 chelating agent로 PVA를 사용하여 제조하였다. 금속 질화물을 수용액에 PVA와 함께 용해시킨다. 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조 후, 제조된 전구체는 500 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성시킨다. 이때 제조된 분말은 뭉친 상태에서 25 ~ 90 nm의 직경을 보이며, 소성온도에 따라 입자의 크기가 증가하는 것을 관찰 할 수 있다[그림4-5][48].



(a) 100 nm

(b) 100 nm



(c) 100 nm

(d) 100 nm

[그림 4-5] Pechini 공정으로 제조된 $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ 분말의 TEM micrographs (소성온도 (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, and (d) 800 °C.)[48].

제 2 절 나노 전극(공기극) 분말의 제조 및 합성법에 따른 특성

1. LSM 분말의 특성비교

가. Pechini 법을 이용한 제조

Pechini법은 2가지의 기본적인 화학반응을 이용한 것으로 Complex cation들과 citric acid 간의 반응과, 과잉 hydroxycarboxylic acid 와 glycol간의 반응으로 구분될 수 있다.

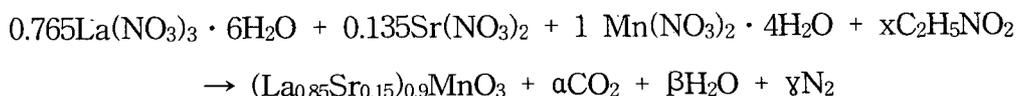
적정 양의 물은 초기에 질산염과 금속양이온과 CA가 균일하게 혼합되는 것을 도와주며, 대략적으로 1 mol 의 polymeric gel에 150 ml의 물이 적당하다. Pechini 공정 중 charring공정에서 해 부풀어 오르는 고분자레진의 경우 CA와 EG가 동 몰비일 경우 가장 많이 부풀어 오르며, 부풀어 오름의 정도는 금속양이온이 고분자들에 의한 분산도와 관계있다고 Paul은 보고하였다.

출발 원료로는 화학량적인 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 각각 적량하여 증류수와 citric acid와 ethylene glycol을 1:0.5 몰비와 1:1 몰 비로 혼합하였다. 건조로에서 스펀지 형태의 고분자 레진을 형성한 후 다시 탄화시켰다. 탄화한 레진을 ethanol과 섞어 불필한 후, 하소 온도를 변화시키며 XRD분석하였으며, 단일 결정상을 확인 하였다. SEM을 사용하여 합성된 분말의 결정상들을 관찰하였다.

나. Glycine Nitrate Process를 이용한 제조

화학량적인 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하여 glycine분말은 각각의 조성에 대해 이론적 화학반응양론을 계산하여 첨가하였다. 적량된 분말에 약간의 증류수를 첨가하여 교반 하여 가열하였다. 제조된 분말을 X 선 분석으로 단일결정상 형성을 확인하였다. 또한 하소온도를 변화시켜 열처리 후 XRD와 SEM을 이용하여 비교하였다.

본 연구에서는 glycine의 함량을 이론적 화학량론식을 이용하여 계산하였으며, 다음과 같다.



위식을 연립 방정식으로 풀면 $\alpha=4.753$, $\beta=14.532$, $\gamma=3.471$ 이며, $x=2.3767$ 로 glycine의 함량은 2.3767로 계산하였다

다. 합성법에 따른 분말의 특성

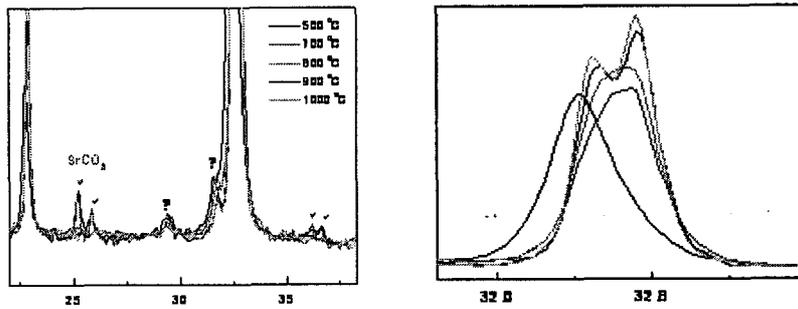
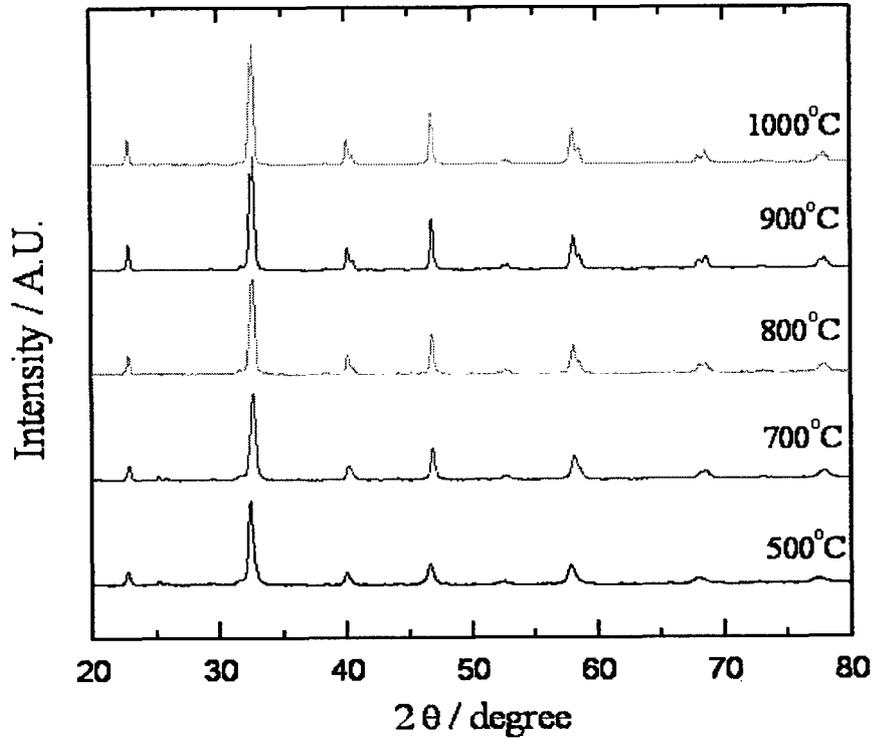
[그림 4-6]은 citric acid와 ethylene glycol을 1:0.5 몰비로 pechini 공정으로 제조한 분말을 온도를 다르게 하소한 X선 분석 결과로 미세한 2차상이 관찰됨을 알 수 있다. 이를 제거하기 위해 1000℃에서 하소한 결과 낮은 온도에서 하소된 것에 비하여 단일상을 확인할 수 있었다. [그림 4-7]은 citric acid와 ethylene glycol을 1:0.5 몰비로 pechini 공정으로 제조한 분말을 800℃에서 하소한 후의 XRD pattern과 데이터로부터 격자상수를 구한 값을 나타낸 것이다.

[그림 4-8]은 하소온도의 변화에 따른 LSM입자들의 SEM 사진으로 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 커지는 것을 확인하였다.

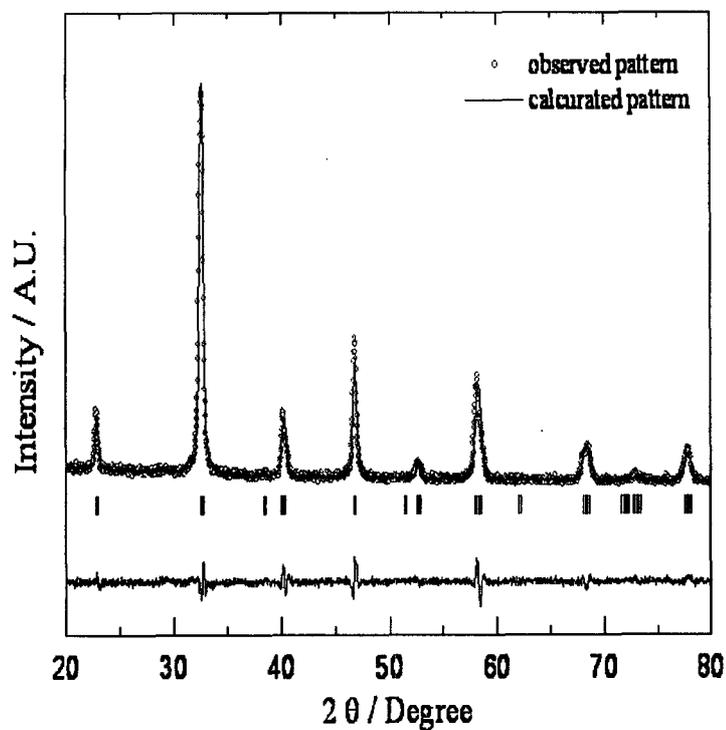
[그림 4-9]은 citric acid와 ethylene glycol을 1:1의 동 몰비로 pechini 공정으로 제조한 분말을 온도를 다르게 하소하여 X선 분석 결과이고, 그림4-10은 동일한 분말의 SEM사진이다. X선 분석결과를 보면 citric acid와 ethylene glycol을 1:0.5의 몰비로 pechini 공정으로 제조된 분말에 비하여 단일상을 형성한 것을 확인할 수 있다. SEM사진상으로는 citric acid와 ethylene glycol을 1:0.5의 몰비로 pechini 공정으로 제조된 분말에 비하여 더욱 미세한 구조의 분말이 형성된 것이 관찰되며 이는 X선 분석 결과 peak 폭의 변화로도 확인된다.

[그림 4-11]은 GNP에 의해 제조된 분말의 X선 분석 결과로 다른 합성법들에 비해 2차상이 존재하지 않는 단일상을 갖는 perovskite구조가 형성되었음을 관찰할 수 있으며 GNP에 의해 제조된 분말은 intensity가 낮으며 피크의 폭이 넓은 것으로 보아 결정상의 정도와 입자의 크기가 작음을 알 수 있다. 또한 동일한 분말을 분말상태 보다 펠렛으로 제조하였을 때가 더욱 단일상을 가지는 것을 알 수 있다. [그림 4-14, 4-15]은 합성된 분말의 SEM사진으로 펠렛으로 제조하였을 때가 분말상태에 비하여 뚜렷하게 결정상을 볼 수 있다.

합성된 LSM분말은 800℃에서 1100℃온도까지 하소하였고, 이것의 XRD pattern은 [그림4-12] 이다. LSM의 perovskite상은 XRD pattern에서 보는바와 같이 800℃이상에서 관찰된다.



[그림 4-6] Metal nitrate : each polymeric precursor (CA/EG=1) = 1:0.5 의 비율로 pechini법으로 합성한 LSM의 XRD data



Lattice parameters

$a = 5.477 \text{ \AA}$

$c = 13.506 \text{ \AA}$

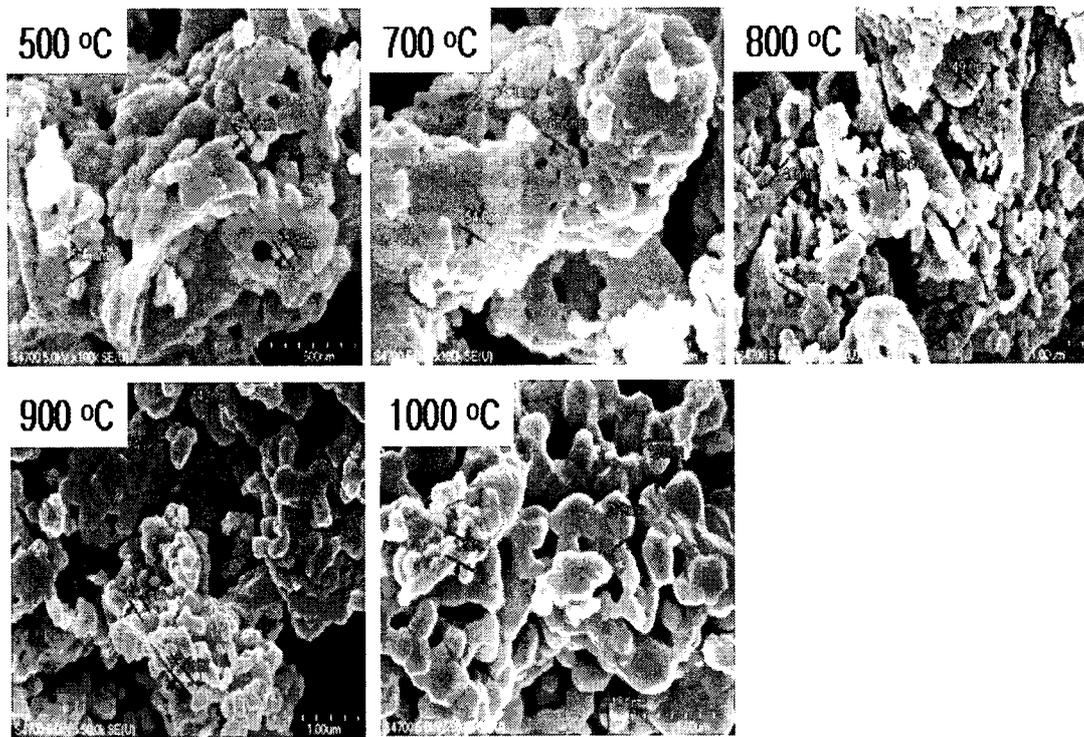
$\text{Vol} = 350.880 \text{ \AA}^3$

Reliability

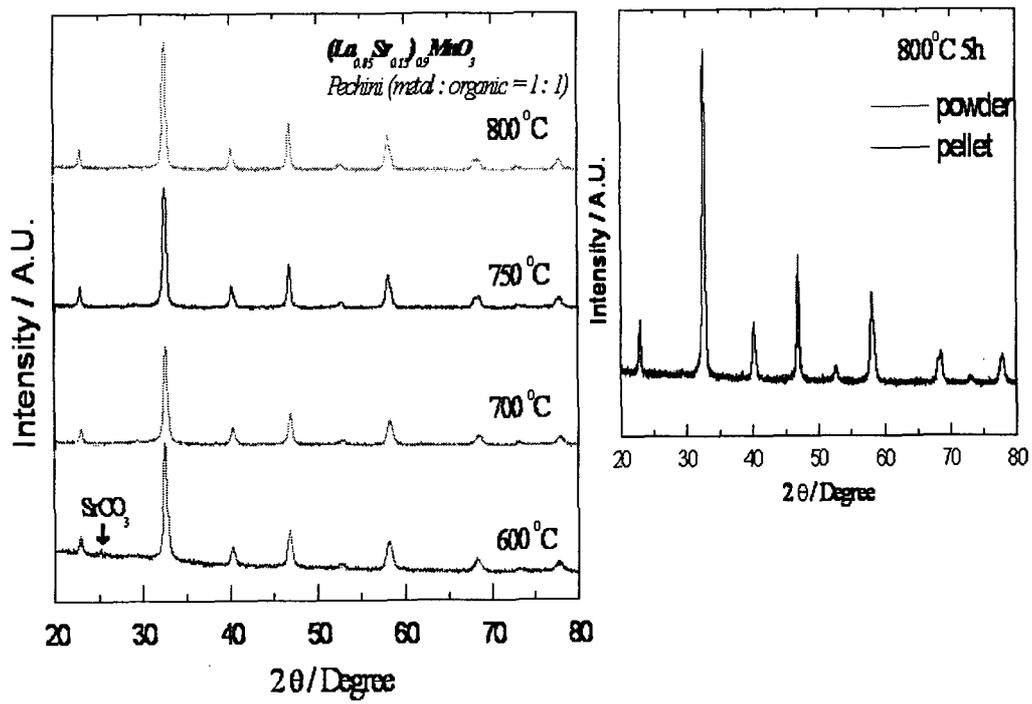
- Bragg R-factor: 2.13

- R_{wp} : 6.32

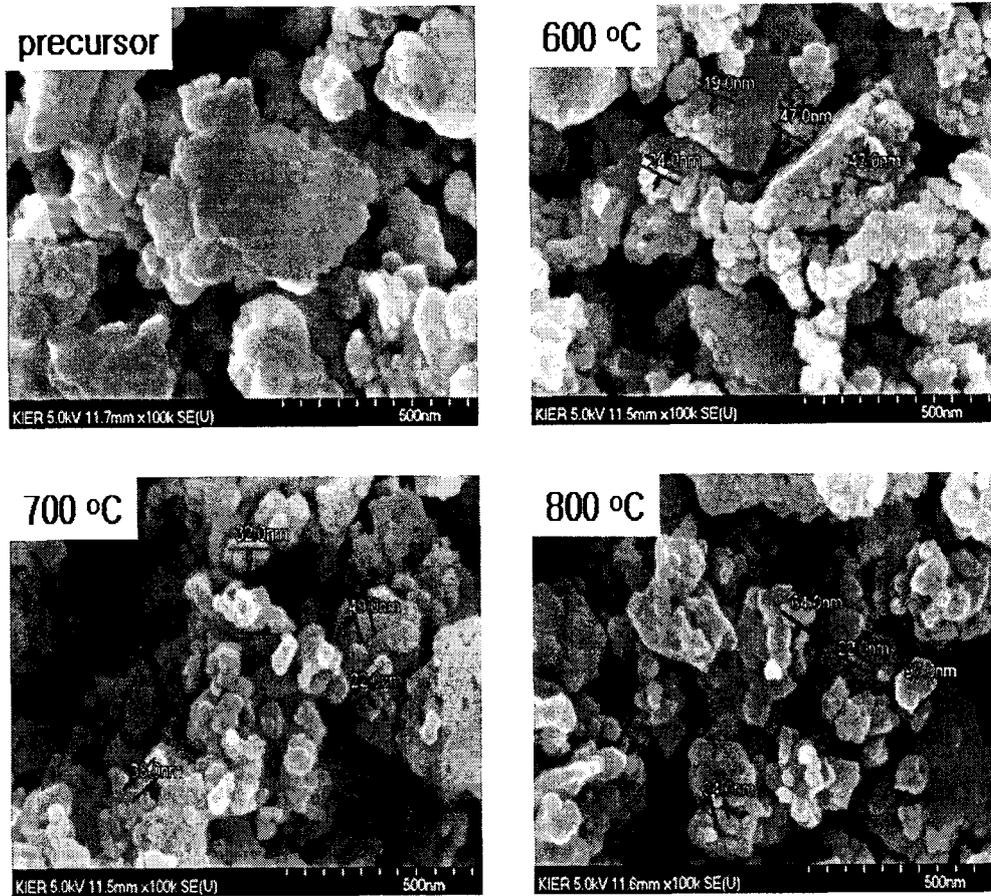
[그림 4-7] 800°C에서 하소된 pechini법으로 합성한 LSM 분말



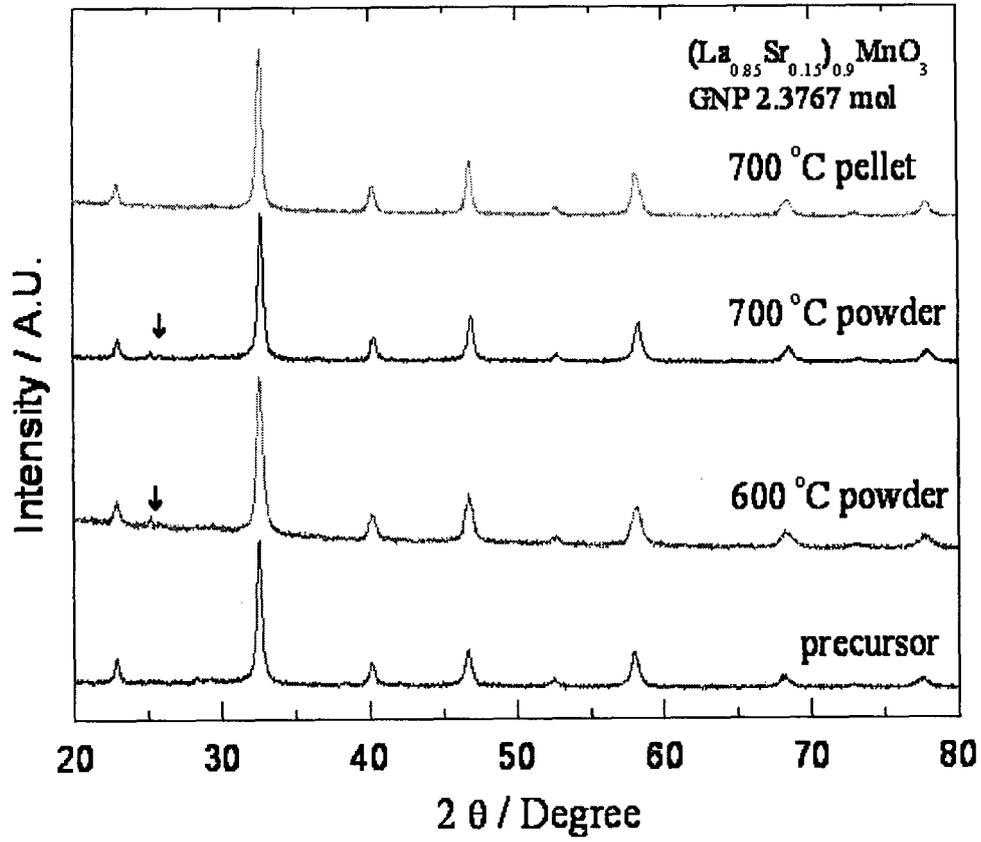
[그림 4-8] 하소 온도에 따른 LSM 분말의 SEM 사진



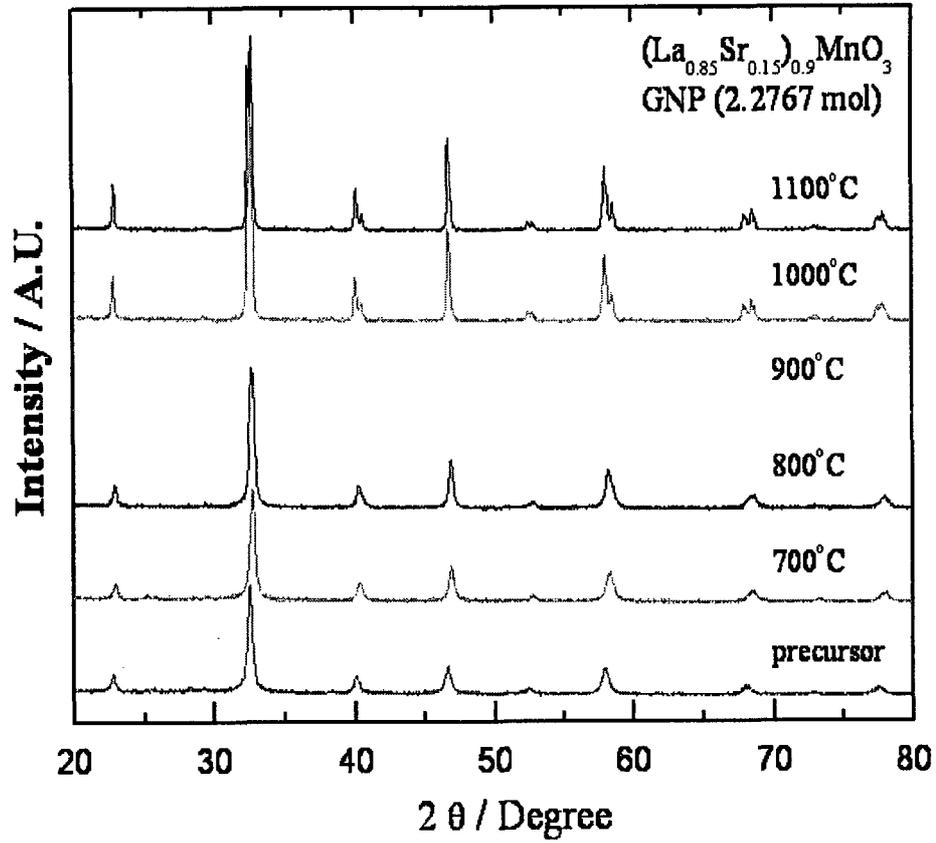
[그림 4-9] Metal nitrate : each polymeric precursor (CA/EG=1) = 1:1 비율로 pechini법으로 합성한 LSM의 XRD data



[그림 4-10] Metal nitrate : each polymeric precursor (CA/EG=1) = 1:1 비율로 합성한 LSM분말의 온도에 따른 SEM 사진

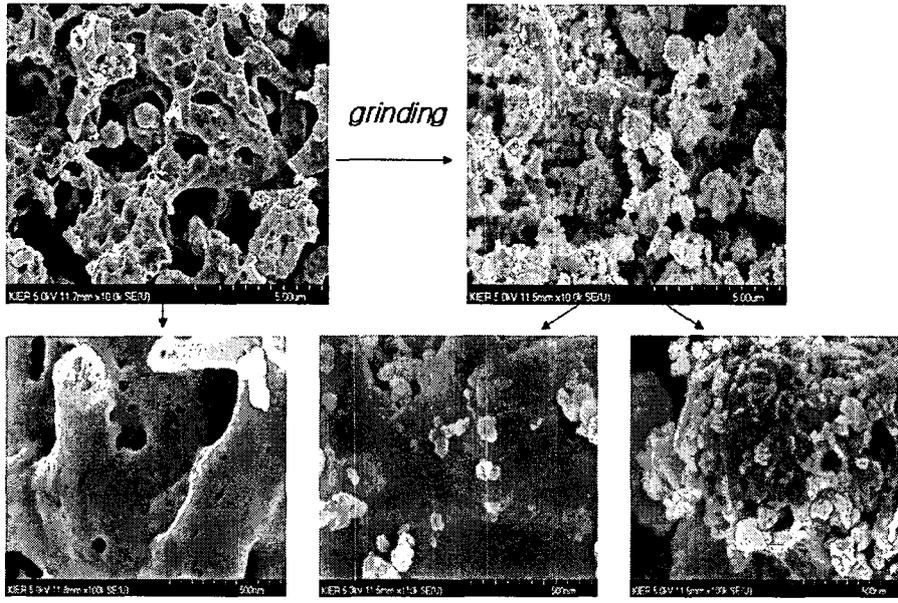


[그림 4-11] GNP법으로 합성한 LSM의 XRD pattern



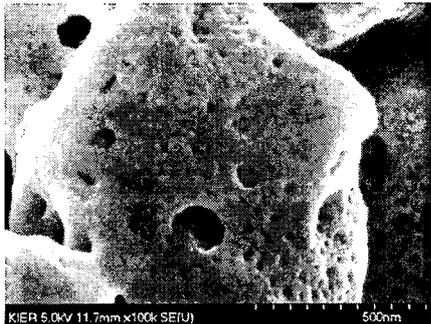
[그림 4-12] GNP법으로 합성한 LSM 분말의 다양한 하소 온도에 따른 XRD data

As prepared

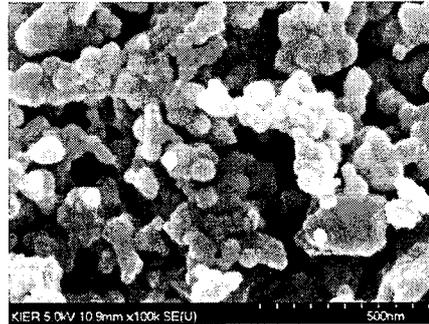


[그림 4-13] LSM precursor의 SEM 사진

700°C 5h (powder)

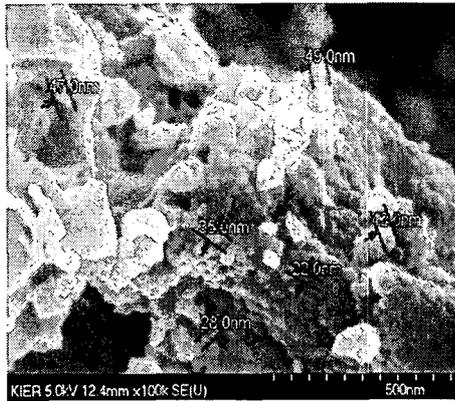


700°C 5h (pellet)

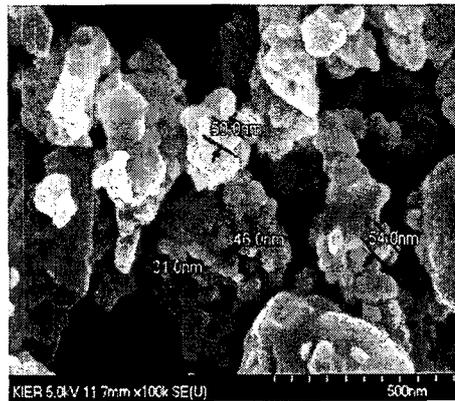


[그림 4-14] 분말 상태과 pellet제조된 LSM의 700°C에서 하소 SEM 사진

- 800°C 5h calcination
without grining



ground before calcination



[그림 4-15] 800°C에서 5시간 하소한 분말의 grinding전 후 비교 SEM images

2. LSCF분말의 제조 및 특성

가. Pechini 법을 이용한 제조

출발 원료를 각각 정량하여 증류수와 citric acid와 ethylene glycol을 1:1 몰 비로 혼합하여 약간의 열을 가하면서 교반하였다. 건조로에서 스폰지 형태의 고분자 레진을 형성한 후 다시 탄화시키고 하소 온도를 변화시키며 XRD분석하였다. XRD분석결과 단일 결정상을 확인 하였으며 SEM 분석을 사용하여 합성된 분말의 입자크기와 결정상들을 관찰하였다.

나. Glycine Nitrate Process을 이용한 제조

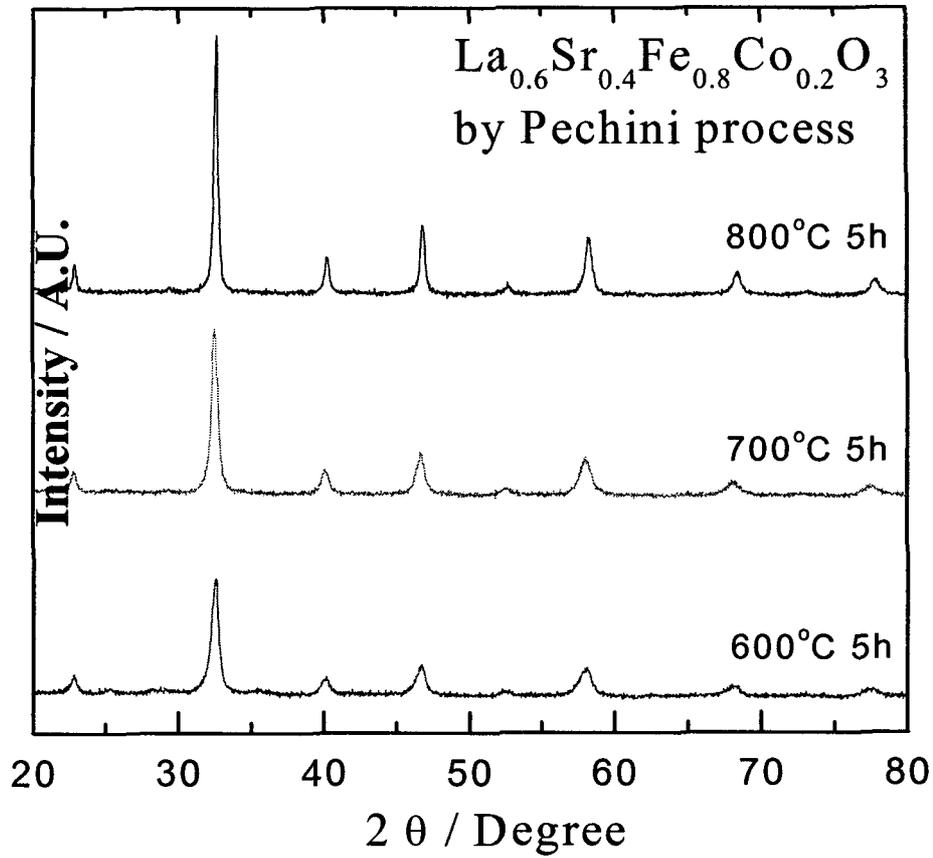
GNP법은 질산염에 glycine을 첨가하여 자기연소(발화)를 이용하여 합성하는 방법으로 매우 쉽고 빠른 반응공정으로 인해 시간과 에너지 절약측면에서 유리하다. 이 직선적 반응공정으로 균일하며, 높은 순도의 결정구조를 얻을 수 있는 이점이 있다.

출발 원료를 화학량론으로 적량한 후 glycin분말을 각각의 조성에 대해 이론적 화학반응양론의 계산으로 적량하였다. GNP 공정의 경우 glycine이 반응의 연료로 관여하기 때문에 glycine의 함량에 따라 연소반응의 정도가 달라진다. 본 연구에서는 glycine의 함량을 이론적 화학양론식을 이용하여 계산하였으며, glycine의 양을 변화하여 합성하여 비교하였다.

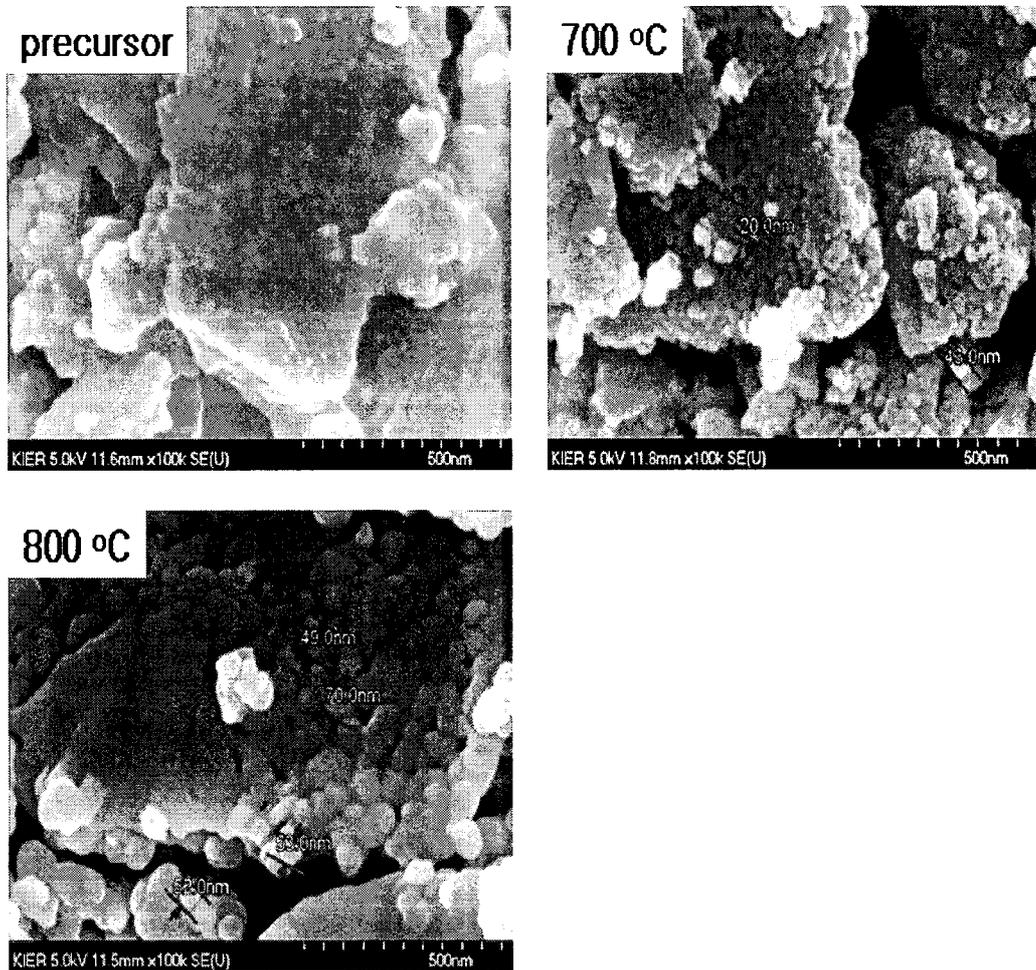
정량된 분말에 약간의 증류수를 첨가하여 교반한 후 가열하였으며, 연소반응시 발화온도를 측정하기 위해 열전도대(thermal couple)을 장착하였다. 제조된 분말은 X-선 분석으로 단일결정상 형성을 확인하였다.

다. 합성법에 따른 분말의 특성

[그림 4-16]은 citric acid와 ethylene glycol을 1:1의 동 몰비로 pechini 공정으로 제조한 분말을 온도를 다르게 하소하여 X선 분석 결과이고, 그림4-17은 동일한 분말의 SEM사진이다. SEM사진상 미세한 구조의 분말이 형성된 것이 관찰되며 온도가 높아질 수록 입자 성장이 일어나는 것이 보이는데 이는 X선 분석 결과 peak 폭과 intensity의 변화로도 확인된다.



[그림 4-16] citric acid와 ethylene glycol을 1:1의 동 몰비로 pechini 공정으로 제조한 분말의 다양한 하소온도에 따른 XRD Pattern



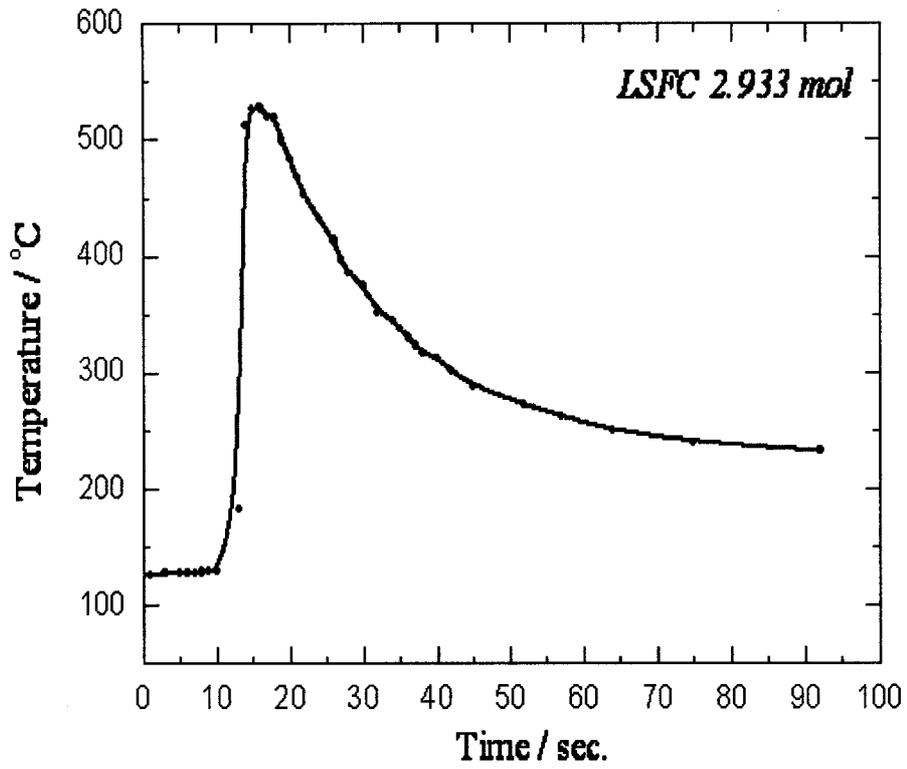
[그림 4-17] citric acid와 ethylene glycol을 1:1의 동 몰비로 pechini 공정으로 제조한 분말의 다양한 하소온도에 따른 SEM 사진

[그림4-18]는 GNP에 의한 합성 중 발화순간의 온도를 실시간으로 측정한 결과를 나타낸 것으로, 발화순간 및 지속시간은 불과 수초(2-6초)정도의 매우 짧은 순간이며, 이 순간의 온도는 약 550℃ 정도로 측정되었다. 금속 질산염과 glycine을 증류수에서 교반후 100 ℃에서 수분이 증발하며 수분의 증발 후 온도가 서서히 증가하다 125 ℃ 전 후(소요시간 10분)에서 자연발화가 시작되어 온도가 550℃전후로 급상승하며, 이때 분말이 폭발하듯이 날리며 peovskite 구조가 형성된다. 이후 급격히 온도가 감소되며 반응이 끝난다. 분말은 발열반응 시에 생기는 CO₂, H₂O, N₂ 기체의 급작스러운 증발로 인해 매우 미세한 다공성 구조를 가진다.

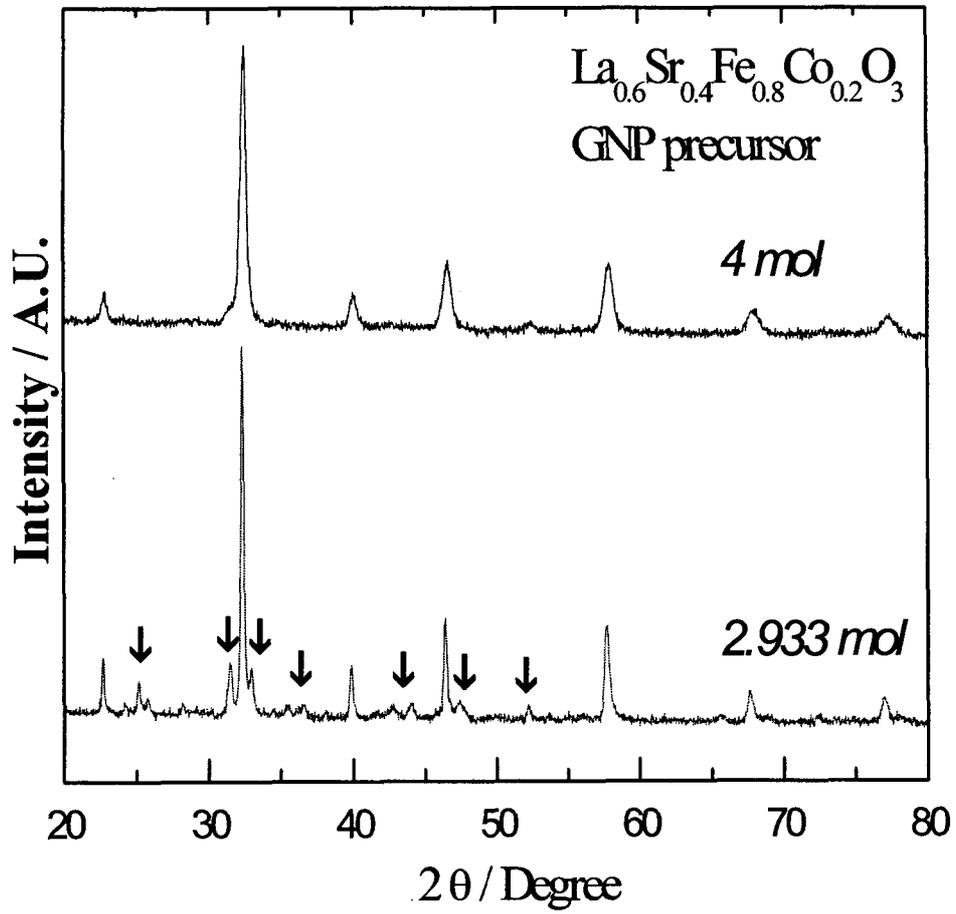
[그림 4-19]는 GNP에 의해 제조된 분말의 전구체의 X선 분석 결과를 나타낸 것으로 glycine의 함량을 화학량론으로 계산하였을 때보다 4mol의 glycine을 첨가하였을 경우 더 단일상을 가지며 입자의 peak의 폭이 넓은 것으로 보아 입자의 크기가 작음을 알 수 있다.

[그림 4-20]에서는 GNP법으로 합성된 분말의 SEM사진으로 매우 미세하며 다공질의 물질이 제조되었음을 알 수 있다. 4 mol의 glycine 첨가하여 합성하였을 경우에는 SEM분석으로 1차상 입자크기 판독이 어려웠는데 이는 초기입자크기가 매우 작으며, 응집현상이 매우 진행되었기 때문이다.

합성된 LSFC분말은 800 ℃에서 1100 ℃온도까지 하소하였고, 이것의 XRD pattern은 [그림 4-21] 이다. LSFC의 perovskite상은 [그림 4-21]의 XRD pattern에서 보는바와 같이 600 ℃에서는 broad한 XRD peak을 보이는데 700 ℃에서 perovskite구조의 LSCF를 확인하였다.

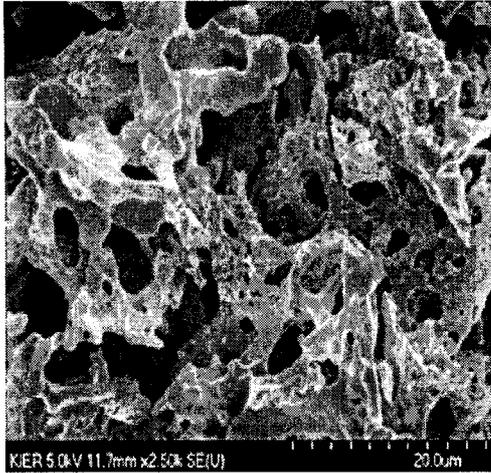


[그림 4-18] GNP합성시 발화순간의 온도를 실시간으로 측정한 결과

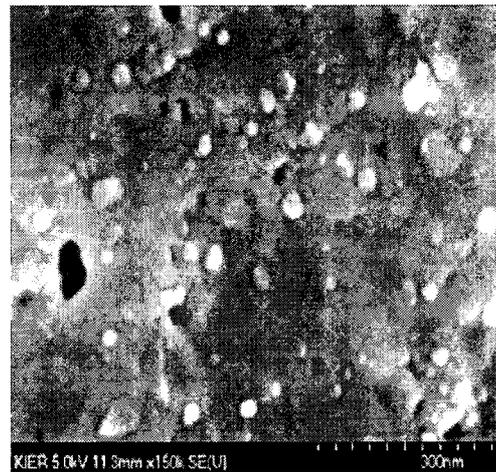
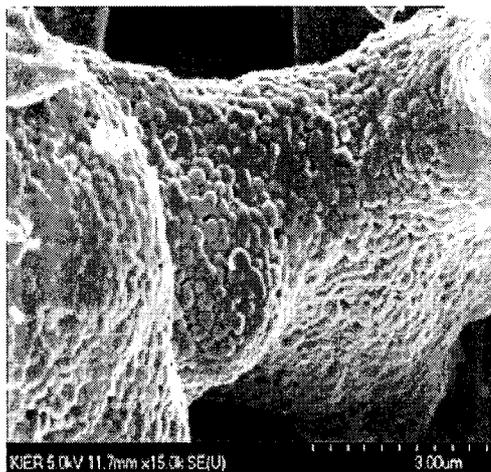
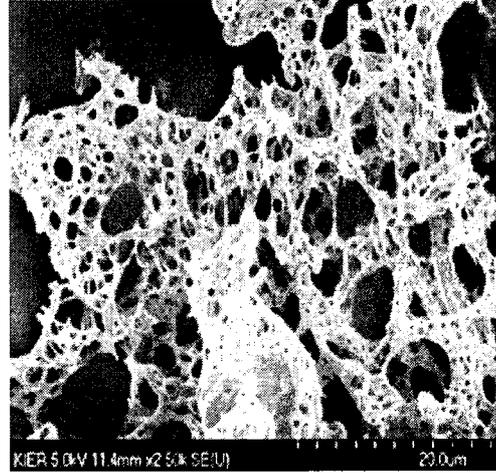


[그림 4-19] GNP에 의해 제조된 분말의 전구체의 XRD Pattern

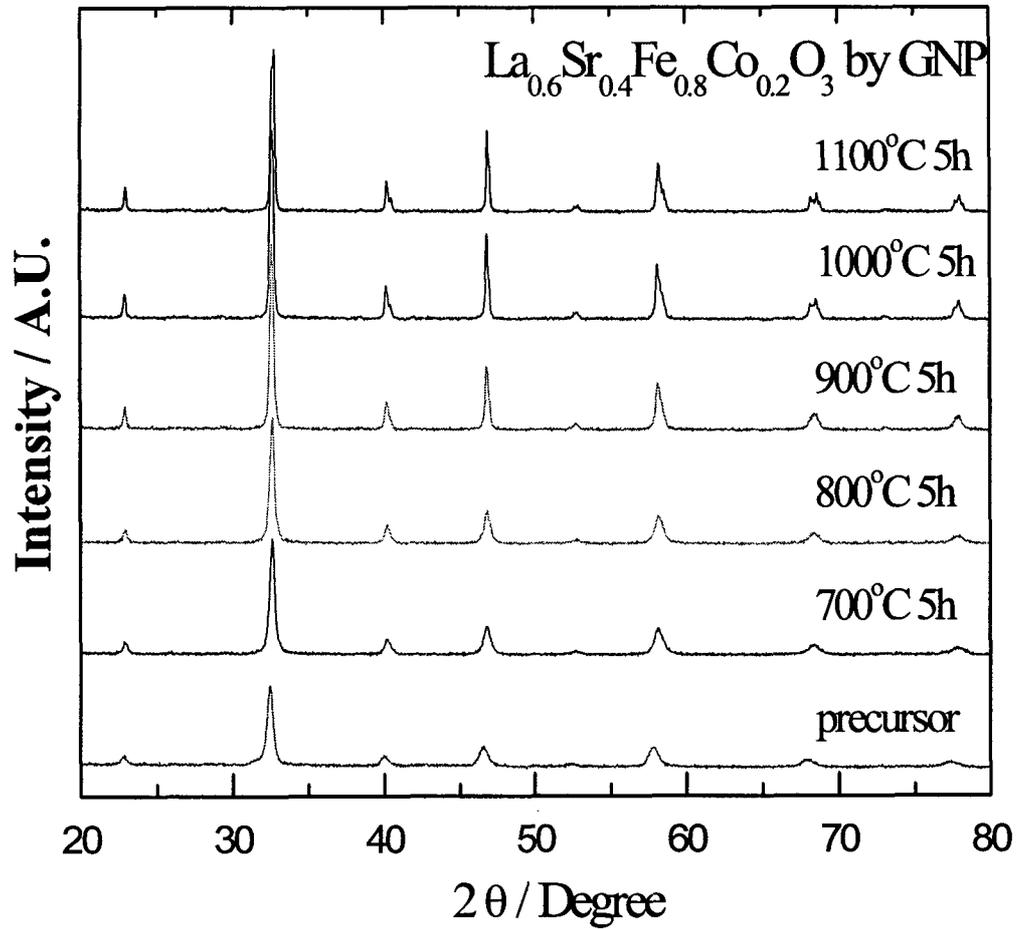
Glycine 2.933 mol



Glycine 4 mol

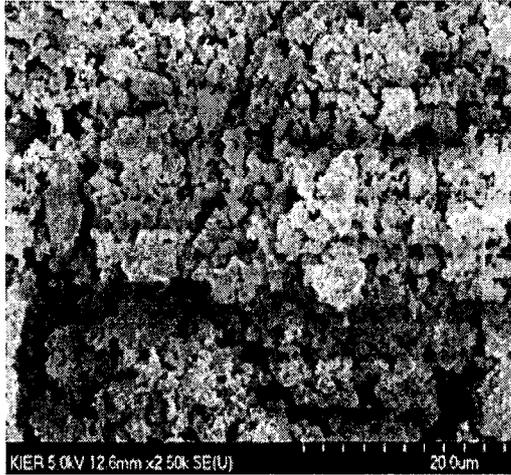


[그림 4-20] GNP법으로 합성된 분말의 SEM사진

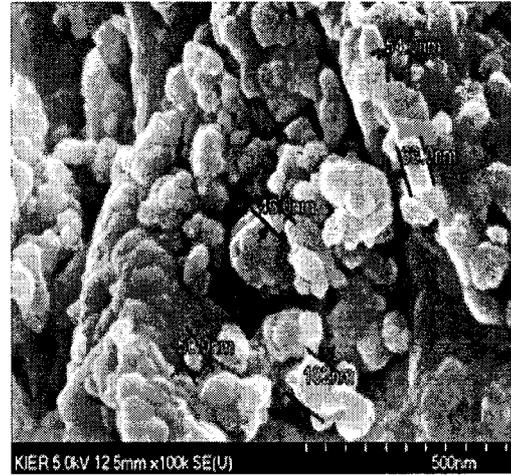
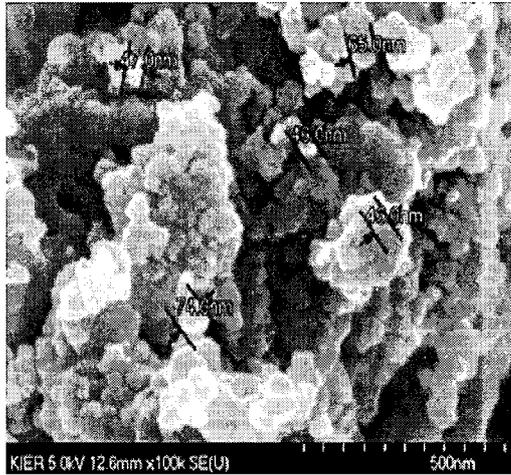
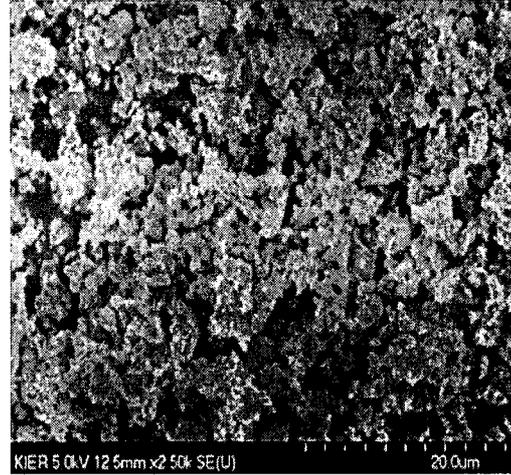


[그림 4-21] GNP 법으로 합성된 LSFC분말의 하소 온도에 따른 XRD Pattern

700°C 5h



800°C 5h



[그림 4-22] GNP 법으로 합성된 LSFCE분말의 하소 온도에 따른 SEM images

3. LSM/YSZ compsite 분말의 제조 및 특성

가. Glycine Nitrate Process을 이용한 제조

LSM-YSZ분말은 GNP법으로 co-synthesized하였다. LSM과 YSZ의 화학식은 각각 $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_3$, $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.92}$ 이고, 질량비는 6:4이다. 화학량적인 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Zr(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ 를 증류수에 녹인 후, 이론적인 글리신(NH_2CH_2COOH)의 양을 함께 녹인 뒤 가열한다. 물이 증발하면, 점착성의 gel형태로 변하고, 이어서 갑자기 자화발화가 일어난다. 수 분간의 활발한 발열반응이 끝나면 부풀어 오른 분말을 얻게 된다. 이렇게 얻은 분말은 다양한 온도에서 하소하고 GNP법으로 각각 합성한 $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_3$, $Y_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.92}$ 와 비교하였다. 연소반응시 발화온도를 측정하기 위해 열전도대(thermal couple)을 비이커에 장착하여 실시간 온도를 측정하였다.

합성되어진 분말은 X-ray diffraction(XRD, Rint-2000, Rigaku, japan) CuK α 방출로 합성되어진 분말의 단일 결정상을 확인하였다. XRD data는 $2\theta = 20 - 80$ 에서 step size 0.03° 로 측정하였다. XRD data로는 최소 면적법을 이용하여 격자상수를 구하였다. 분말의 morphology와 backscatter electron image 는 scanning electron microscope와 EDS(SEM, JSM 6400, JEOL, Japan)으로 관찰하였다. 깨끗한 backscatter electron image 를 관찰하기 위해 LSM-YSZ는 펠릿을 만들어 $1400^\circ C$ 에서 5시간동안 하소하여 polishing한 후 $1200^\circ C$ 에서 열처리하였다.

전기화학 실험하기 위해 working electrode는 YSZ plate($0.2mm$, tosoh, Japan)위의 한 측면에 LSM-YSZ슬러리를 스크린 프린트하여 $100^\circ C$ 에서 건조시켰으며, LSM을 LSM-YSZ위에 스크린 프린트하여 $1150^\circ C$ 에서 2시간동안 하소하였다. 각각의 layer는 $5\ \mu m$ 두께이다. YSZ plate의 다른 면에는 Pt mesh를 Pt paste로 붙여서 counter electrode 를 만들었다. Pt reference는 working electrode로부터 $4\ mm$ 떨어진 곳에 붙였다.

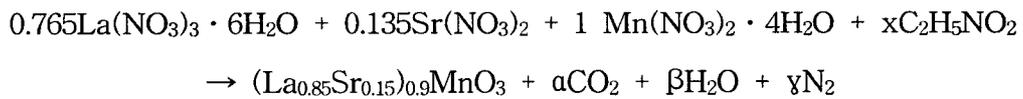
AC impedance는 Solartron 1260 frequency response analyzer와 Solartron 1287 electrochemical interface로 진폭 $70mV$, 5×10^5 에서 10^{-2} Hz로 측정하였으며 측정되어진 데이터는 ZVIEW software로 fitting 하였다.

우리는 GNP법을 이용하여 LSM-YSZ를 합성하였다. [그림4-23]은 GNP공정을 도식화한 것이다.

GNP공정은 glycine의 함량에 따라 연소반응의 정도가 달라진다. Glycine은 발열반응의 연료로서 상을 만드는데 열을 가하여준다. 따라서 GNP법에서는 원하는 물질을 합성하기

위해 glycine의 함량이 매우 중요한 요인이 된다. 우리는 LSM과 YSZ를 적당한 glycine을 첨가하여 GNP로 합성하였다. GNP법으로 순수한 LSM이나 YSZ를 얻기 위해서 다음의 화학양론식으로 계산하여 최소량의 glycine 함량을 결정하였다.

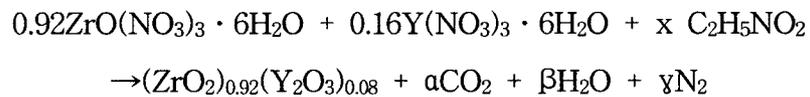
LSM의 경우



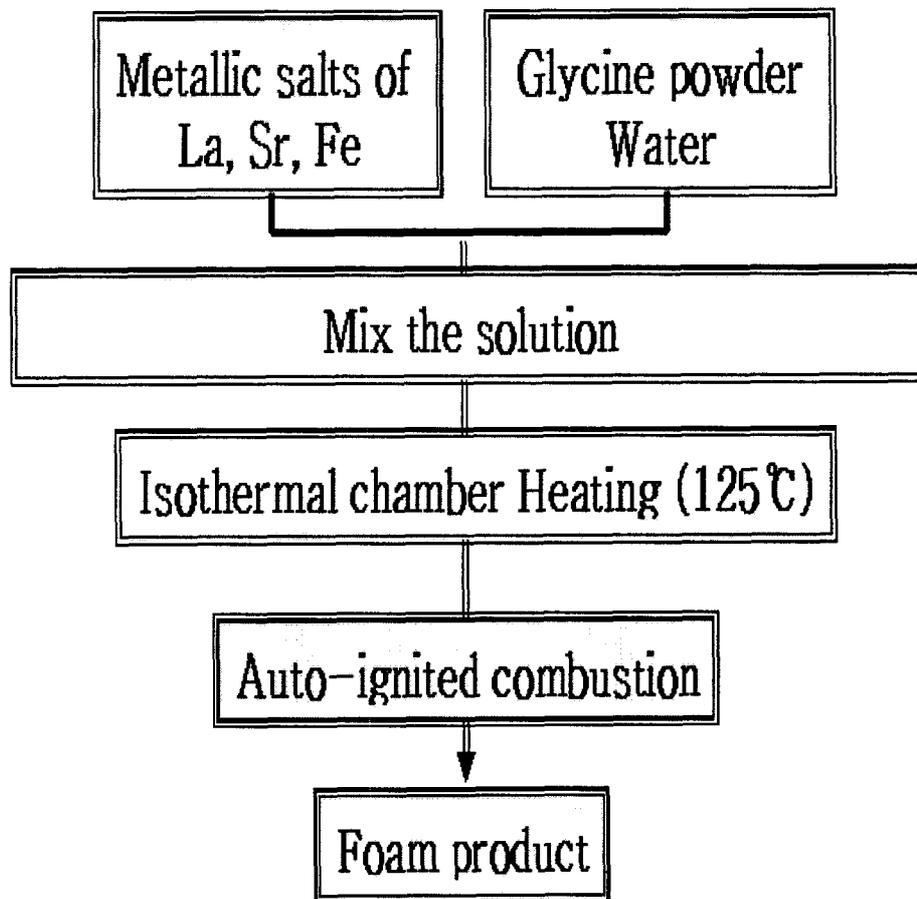
(1)

위식을 연립 방정식으로 풀면 $\alpha=4.753$, $\beta=14.532$, $\gamma=3.471$ 이며, $x=2.3767$ 로 glycine의 함량은 2.3767로 계산하였다.

YSZ의 경우



(2)



[그림 4-23] GNP법 모식도

위식을 연립 방정식으로 풀면 $\alpha=0.178$, $\beta=6.702$, $\gamma=1.204$ 이며, $x=0.089$ 로 glycine의 함량은 0.089로 계산하였다.

과량의 glycine을 사용하면, 공기중의 산소는 gel의 더욱 활발한 자화발화에 관여하게 된다. 그러나 많은 양의 glycine은 여분의 carbon 때문에 입자 형성을 방해한다. 그래서 우리는 glycine의 양을 바꾸었고, 순수한 2.3967과 1 mol 을 사용하여 순수한 LSM과 YSZ를 얻었으며, 각각의 최종산물의 1 mol 을 사용하였다. 이러한 수치로 우리는 3.3767 mol의 glycine으로 1 mol이나 LSM-YSZ화합물을 얻을 수 있었다

나. 분말의 특성

LSM-YSZ화합물을 합성하면 glycine의 반응에 의한 격렬한 자화발화 후에 매우 가볍고 부피가 큰 분말을 얻게 된다. [그림 4-24]는 합성된 분말의 SEM사진이다. LSM-YSZ 분말은 macro-sized particle과 발열반응 시에 생기는 CO₂, H₂O, N₂ 기체의 급작스러운 증발로 인해 매우 큰 기공율을 가진다. 사실 macro-sized 의 이차상들은 10⁵의 고배율에서도 잘 관찰되지 않는다. 그래서 더 규명하기 위해 TEM분석을 하였다. [그림 4-24]는 LSM-YSZ분말의 bright field image이다. 입자크기는 최소한 20nm이하이고 각각의 입자들은 여러개가 뭉쳐있는 모습이였다. 각각의 입자들의 Electron diffraction pattern 역시 사진으로 확인가능하다. Ring shaped diffraction으로 합성되어진 분말이 nano-sized의 다 결정 물질인 것과 FCC임을 알 수 있다.

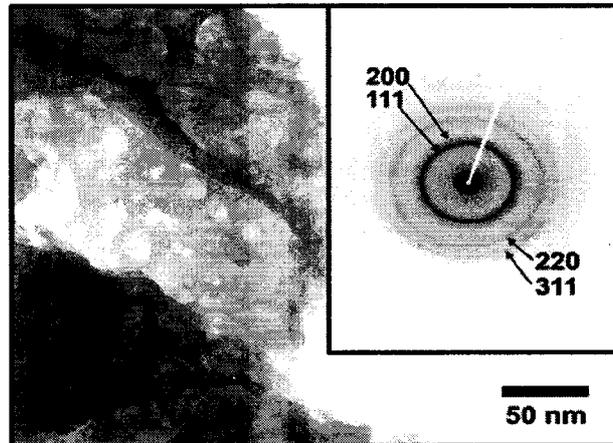
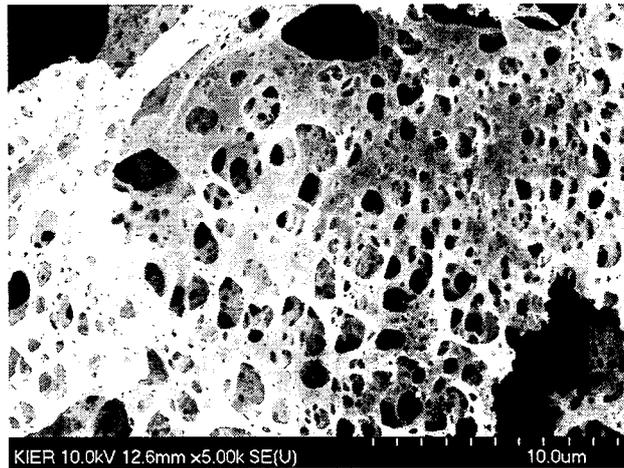
[그림 4-25]은 분말의 XRD pattern결과이다. 합성된 LSM-YSZ분말은 broad한 XRD peak을 보이는데 이는 TEM분석으로 보이는 YSZ상과 거칠게 조합된다. 그러나 GNP법으로 합성된 LSM-YSZ분말에서 perovskite구조의 LSM 은 확인할 수 없었다. LSM과 YSZ를 GNP법으로 각각 합성하였을 때 깨끗한 perovskite구조나 결정상을 볼 수 있다.

여기서 우리는 LSM과 YSZ의 자화발화의 정도가 다를 수 있다. LSM은 자화발화가 진행되는 동안 갑작스럽고 격렬한 폭발력을 보이지만 반면에 YSZ의 자화발화는 매우 조용하게 진행되고, 반응이 종료될 때까지 작은 불꽃이 확대되어진다. LSM-YSZ를 함께 합성하면, 자화발화는 YSZ때처럼 매우 완만하다. 그래서 우리는 LSM의 결정상은 YSZ의 느린 자화발화속도를 방해하고, 이리하여 [그림 4-27] ~ [그림 4-31]에서 보는바와 같이 YSZ상을 결정함을 유추 할 수 있다.

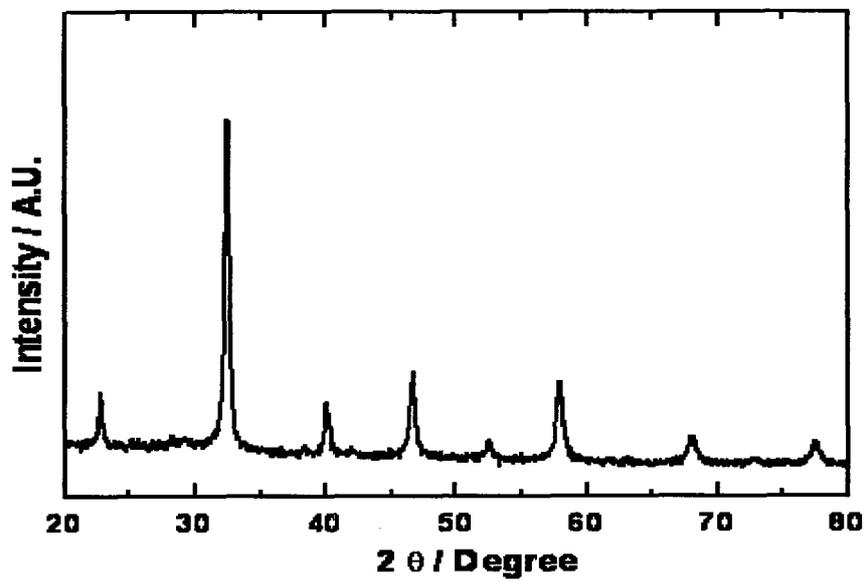
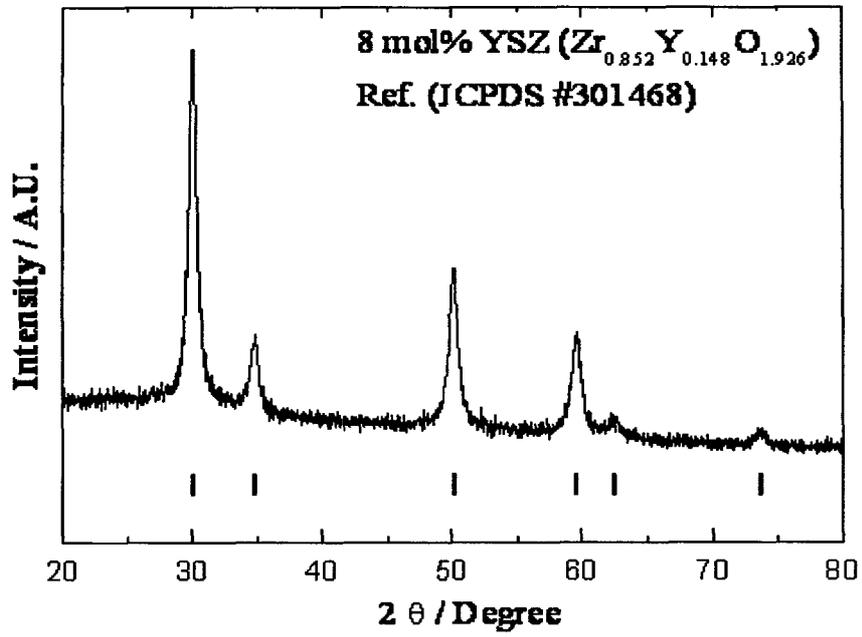
합성된 LSM-YSZ분말은 800°C에서 1200°C온도까지 하소하였고, 이것의 XRD pattern은 [그림 4-26] 이다. LSM의 perovskite상은 [그림 4-26]의 XRD pattern에서 보는바와

같이 800 °C 이상에서 관찰된다. 800 °C - 900 °C의 낮은 온도에서는 perovskite의 XRD peak가 좁은 full width at half maximum(FWHM)을 보이고, 이것들의 fluorite상은 [그림 4-25]에서 보는 바와 같이 상대적으로 넓다. 이 결과로 LSM의 입자는 YSZ보다 낮은 온도에서 더 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 1000°C 이상의 온도에서는 YSZ역시 좁은 FWHM를 볼 수 있고, 이 온도에서 LSM과 YSZ 사이에서 쉽게 나타나는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이나 $\text{Sr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 같은 이차상을 볼 수 없었다.

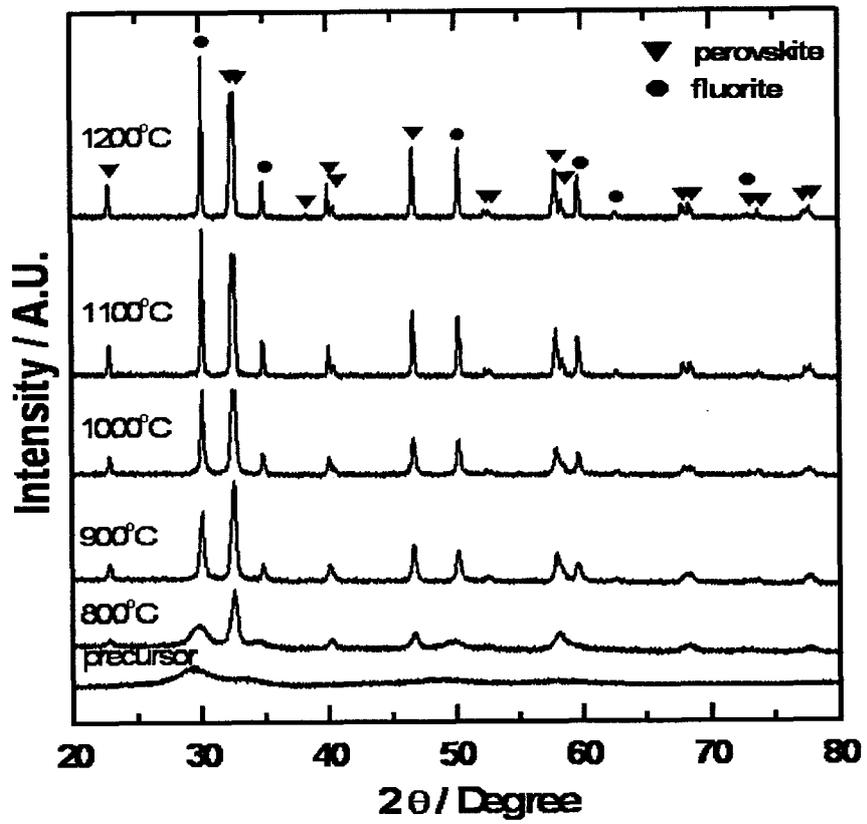
GNP에 의해 제조된 분말의 X선 분석 결과 다른 합성법에 비해 2차상이 존재하지 않는 단일상을 갖는 perovskite구조가 형성되었음을 관찰할 수 있다. 하지만 intensity가 낮으며 피크의 폭이 넓은 것으로 보아 결정상의 정도와 입자의 크기가 작음을 알 수 있다.



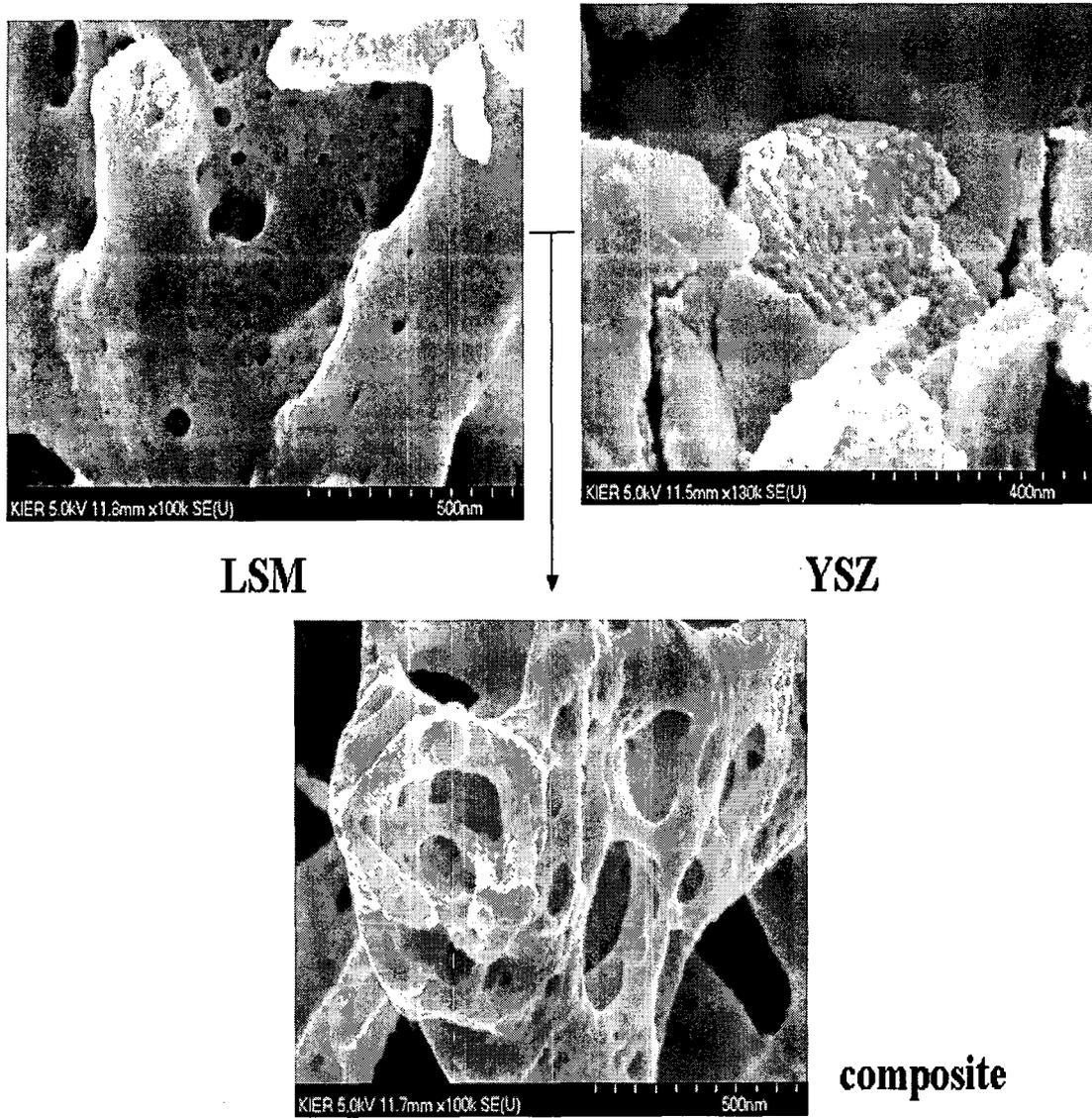
[그림 4-24] LSM-YSZ화합물의 macro-size관찰



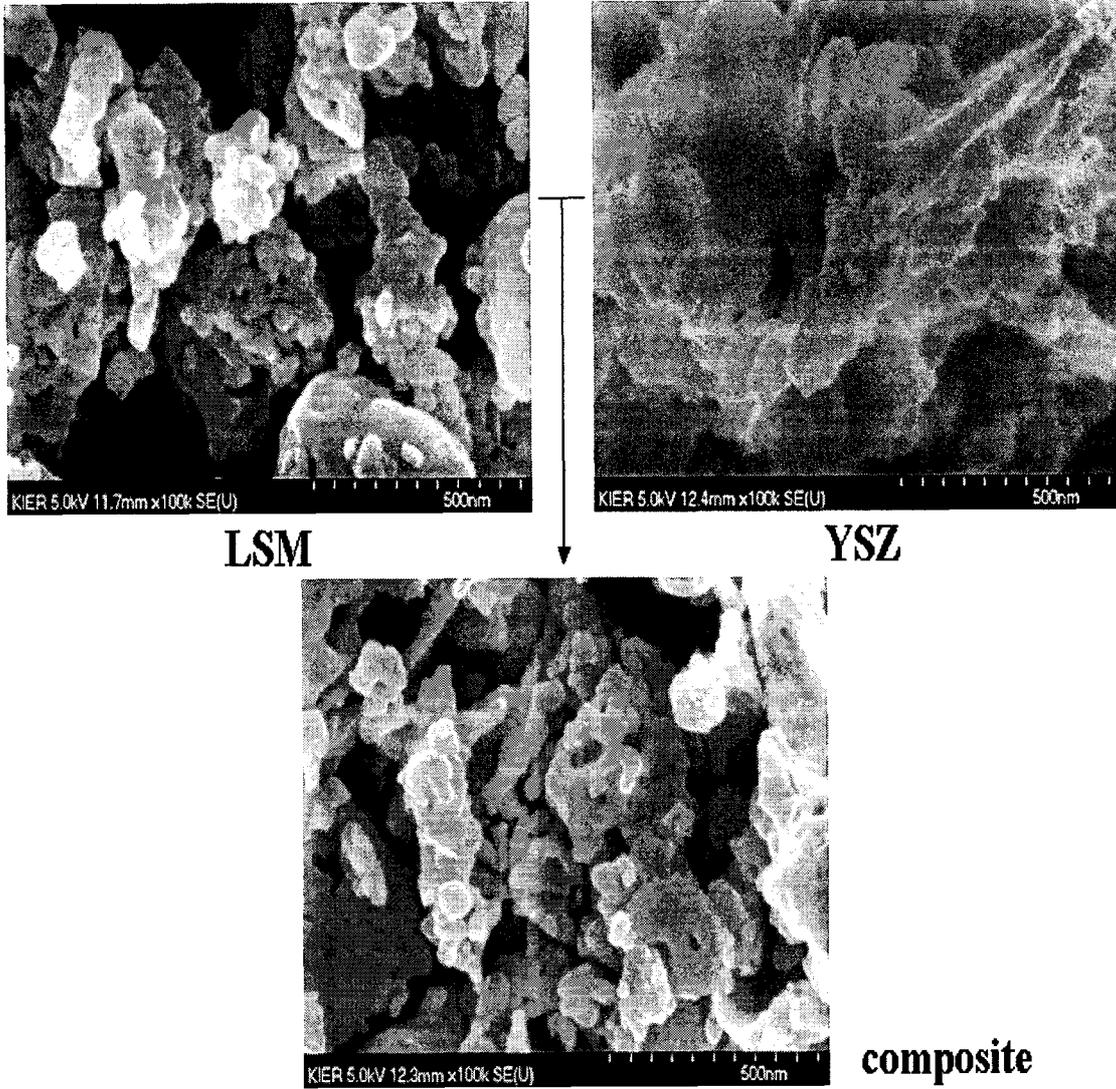
[그림 4-25] LSM-YSZ분말의 XRD pattern



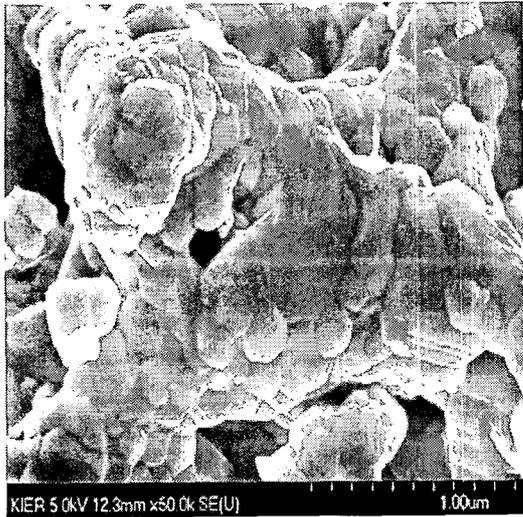
[그림 4-26] LSM-YSZ분말의 하소온도에 따른 XRD pattern



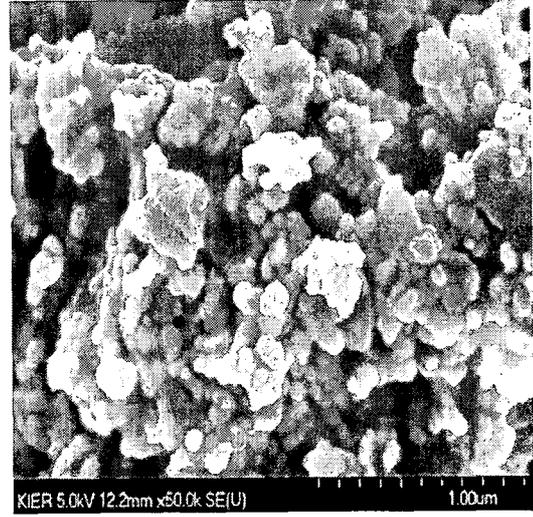
[그림 4-27] Precursor의 SEM images



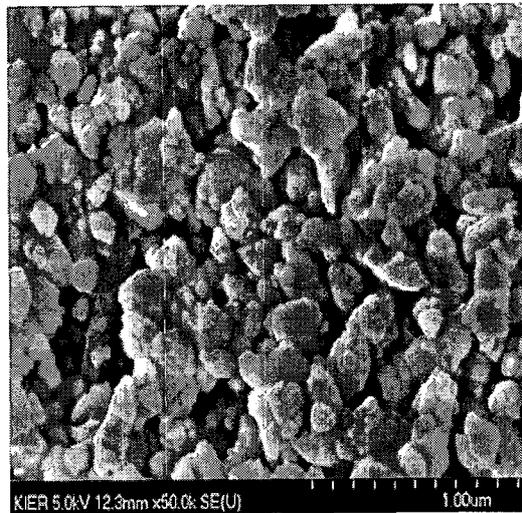
[그림 4-28] 800°C에서 하소한 분말의 SEM images



LSM

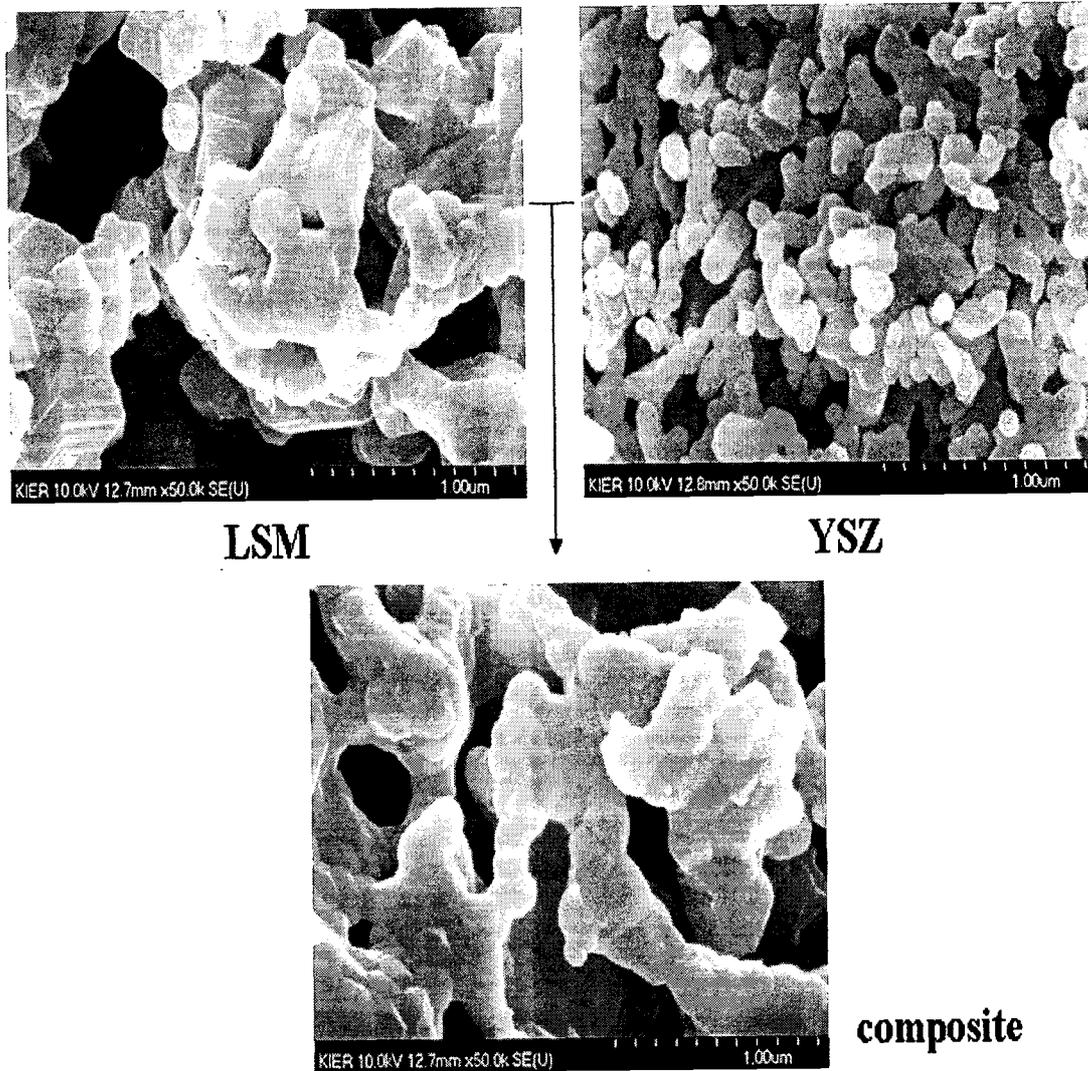


YSZ

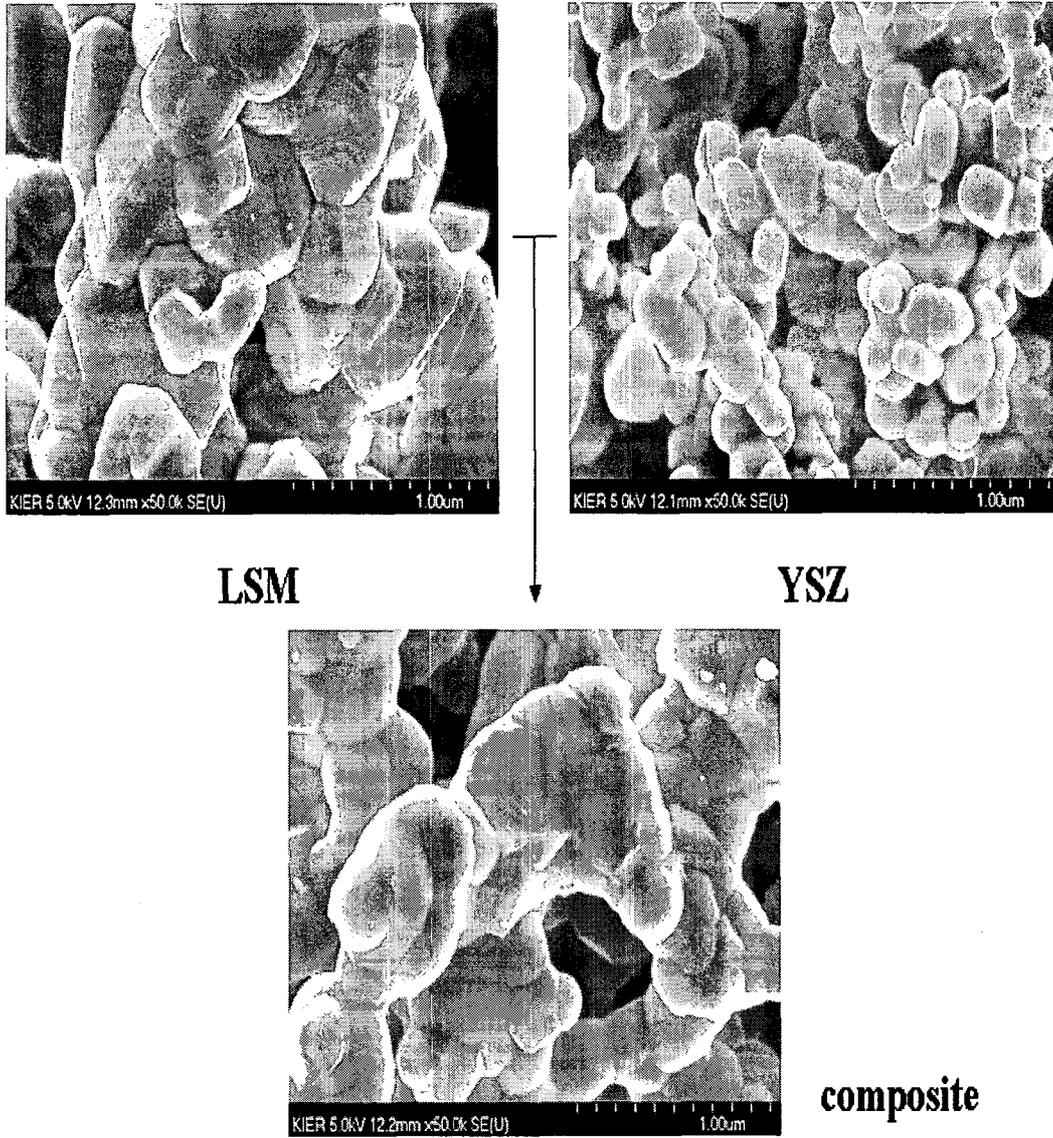


composite

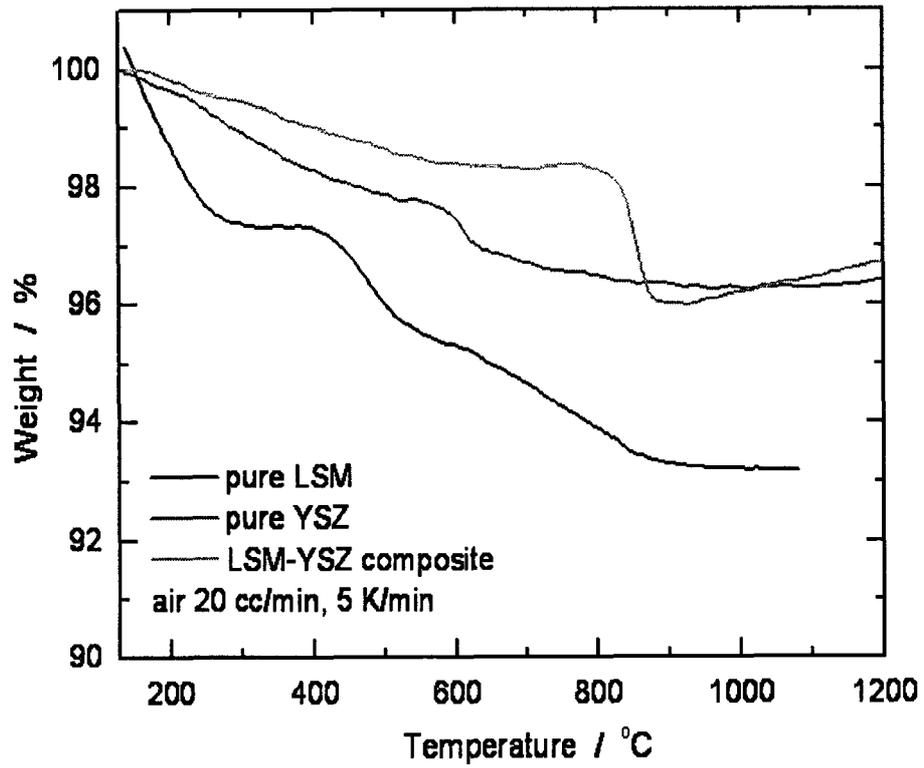
[그림 4-29] 1000°C에서 하소한 분말의 SEM images



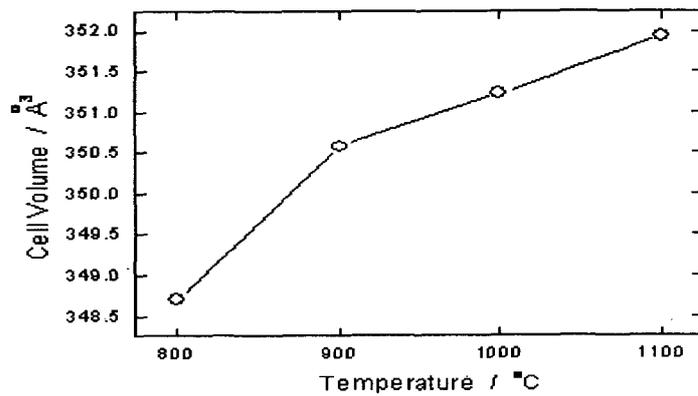
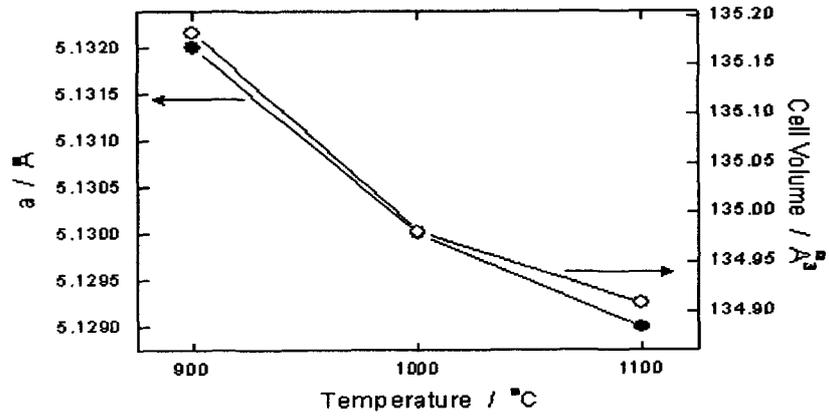
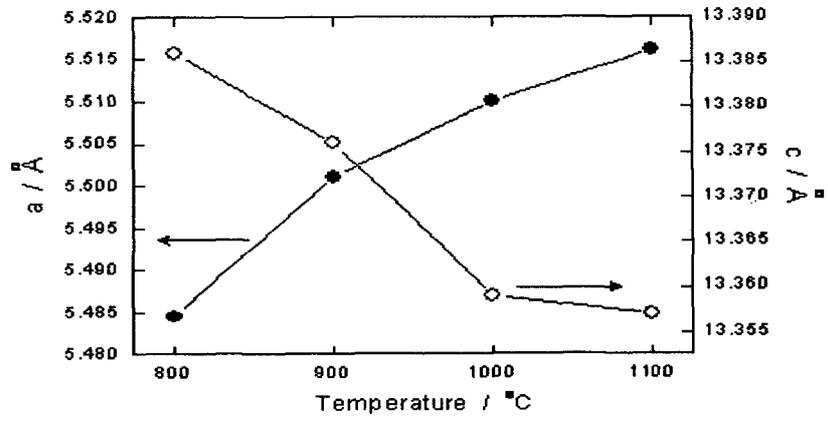
[그림 4-30] 1100°C에서 하소한 분말의 SEM images



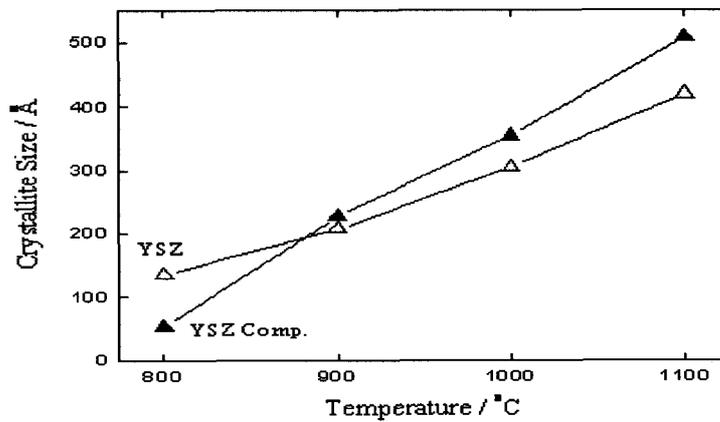
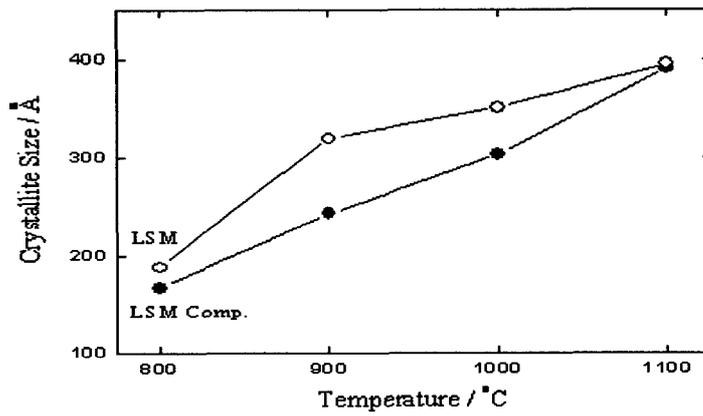
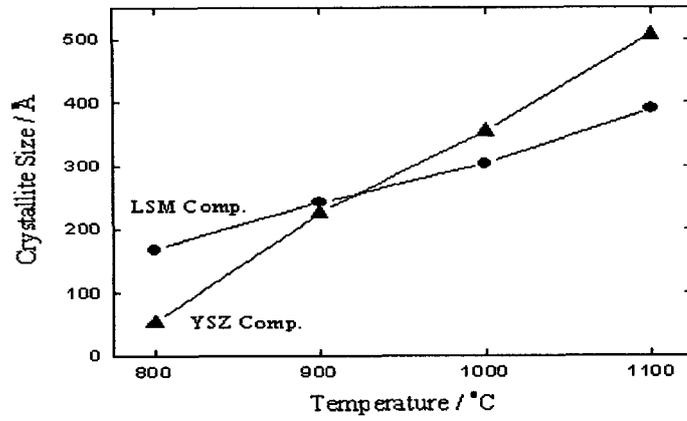
[그림 4-31] 1200°C에서 하소한 분말의 SEM images



[그림 4-32] GNP precursors (LSM, YSZ, LSM-YSZ Comp.)의 TGA data



[그림 4-33] co-synthesized LSM-YSZ composite의 격자상수 값

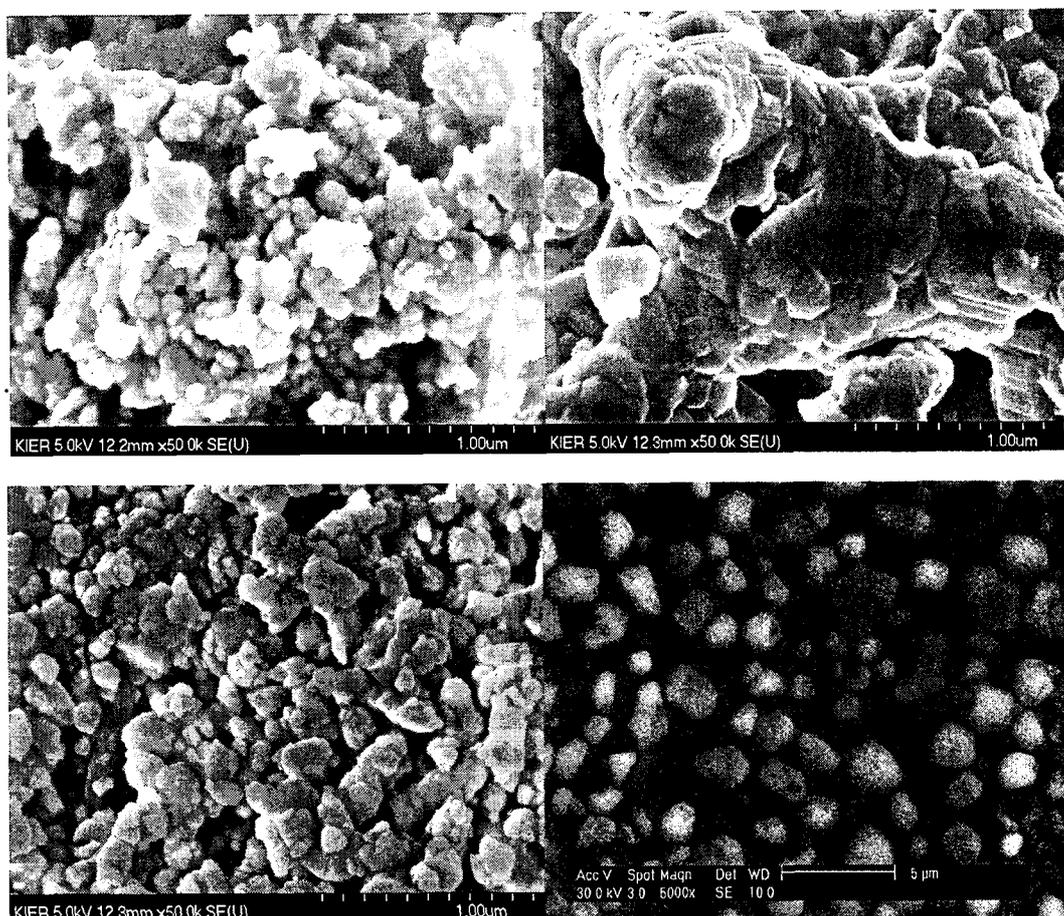


[그림 4-34] co-synthesized LSM-YSZ와 LSM, YSZ 분말의 온도에 따른 결정립 크기
합성물로부터 LSM과 YSZ의 분포를 관찰하기 위해 [그림 4-35]와 같이 backscatter

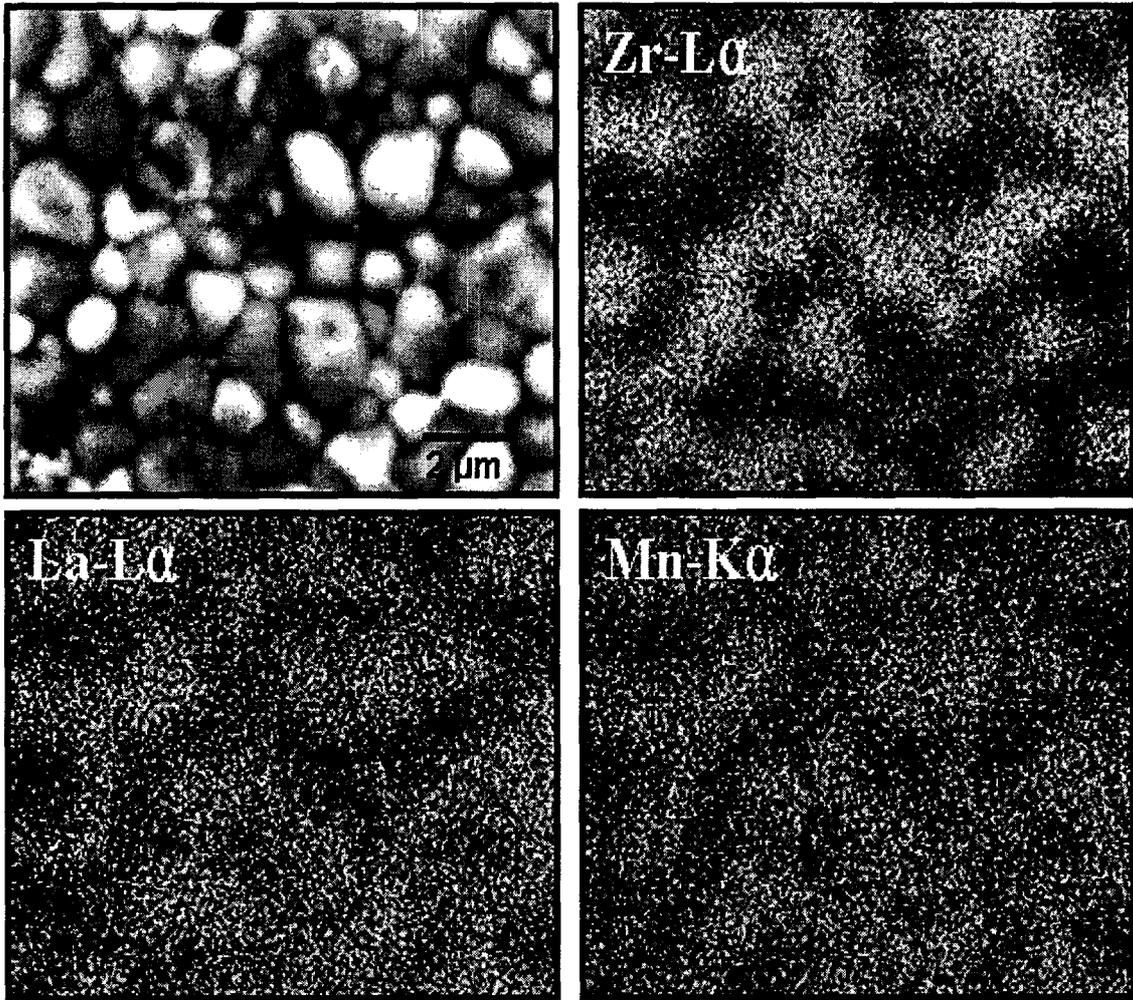
electron image를 측정하였다. 선명한 image를 위해 합성된 분말은 가압하여 pellet을 만들고 1400℃에서 5시간동안 소결하였다. LSM(bright part)와 YSZ(dark part)는 분명하게 구분되고 각각의 상들은 심한 덩어리가 없고 규칙적으로 산재되어 있었다. 각 성분의 분포를 EDS mapping으로 관찰하였다.

[그림 4-36]에서처럼 Zr-La, La-La, Mn-Ka의 지점은 [그림 4-36]에 표시하였다. LSM과 YSZ상이 수직방향으로 함께 존재하더라도 각각의 상은 분명하게 자기영역에서 분리되어 구분되어진다. 문헌에서 보면 Mn 이온은 고체상태로 녹아 YSZ에 결합된다. Mn이 8YSZ에 최대한 녹을 수 있는 양은 1500℃일 때 대략 10 mol%이다. 그러나 우리의 EDS 결과에서는 Mn-Ka지점이 La-La과 같은 곳에 있음을 분명하게 알 수 있다. 우리의 LSM-YSZ합성에서는 Mn이 YSZ상으로 용해가 될 수 있음이 무시된다.

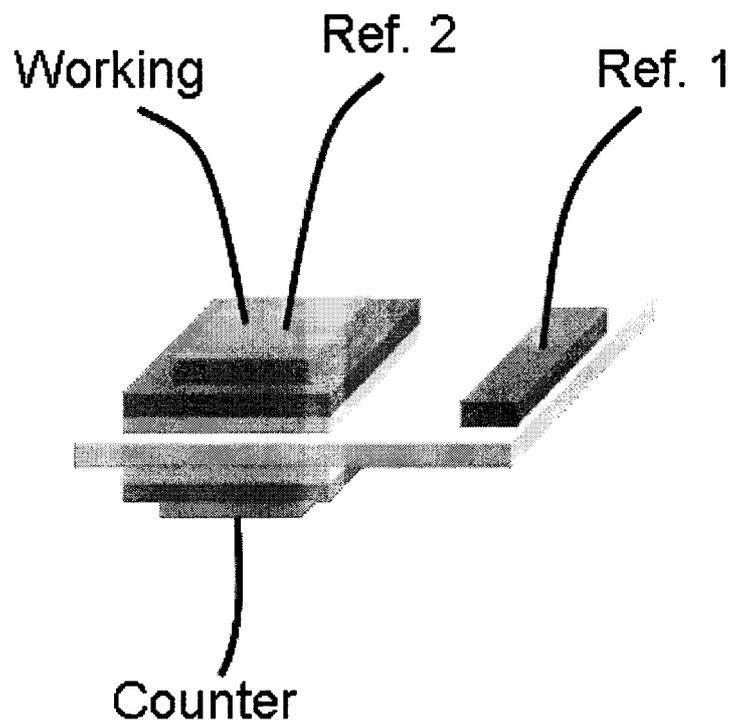
LSM-YSZ의 전기화학 성능을 AC impedance spectroscopy로 측정하였다. 비교하기 위하여 LSM과 YSZ(6:4)를 ball-milling하여 물리적으로 혼합하였다. Ac impedance는 700℃-850℃사이에서 산소분압 1atm에서 0.01atm까지 바꾸어 측정하였다. LSM-YSZ electrode의 spectra는 Figure 11에서와 같이 세 개의 감추어진 반원으로 구성되어있다. [그림 4-38]는 LSM-YSZ에서 model circuit과 일치함을 볼 수 있다. R1은 reference electrode(RE)와 working electrode(WE)사이의 저항을 나타낸다. R1은 Pt와 WE사이의 저항, WE의 저항, Pt wire의 저항까지 포함된다. R2와 R3는 저항과 grain boundary resistance, 혹은 Pt/LSM과 LSM/LSM-YSZ의 계면 저항으로 해석된다. 낮은 frequency semicircle, R4는 산소분압에 강한 의존성을 보이고, charge-transfer resistance를 나타낸다. 이 저항은 gas가 흐르는 속도에 민감하다. 각각의 실험 결과는 이 model circuit에 잘 부합되고, fitting result는 [그림 4-38]에서 선으로 표시하였다.



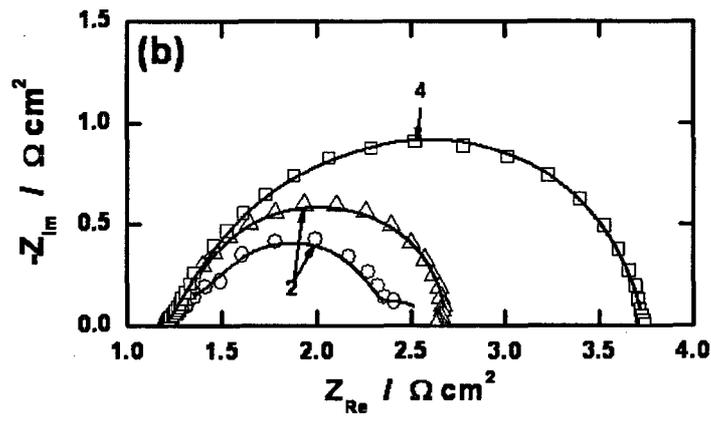
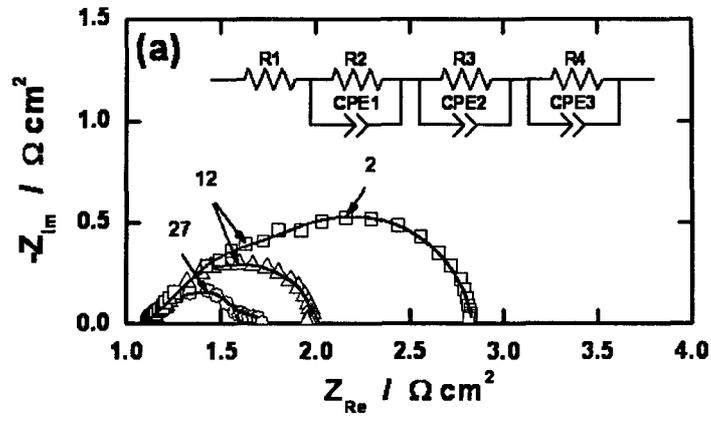
[그림 4-35] backscatter electron image



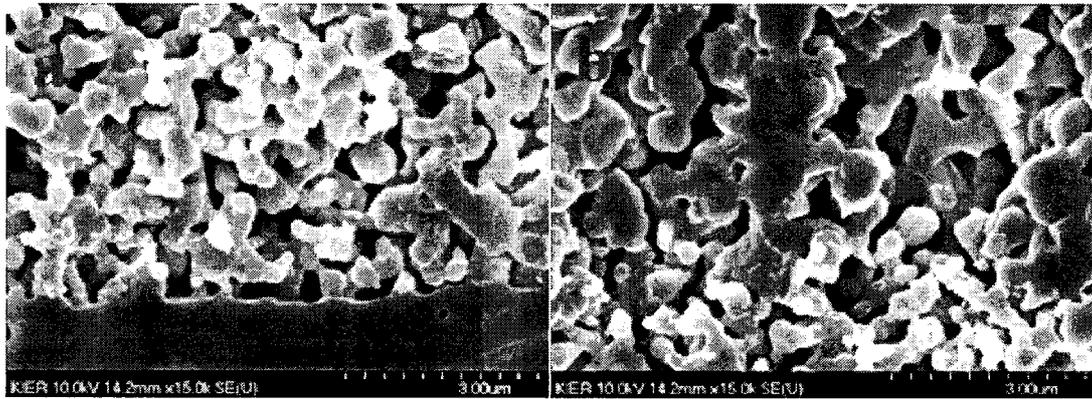
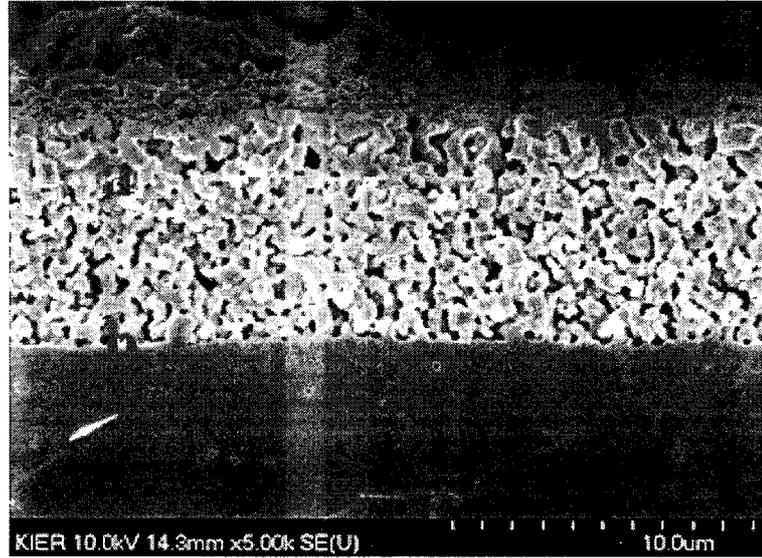
[그림 4-36] EDS mapping으로 관찰한 LSM-YSZ



[그림 4-37] 임피던스 측정 모식도



[그림 4-38] Co-synthesized LSM-YSZ composite(a), ball-milled LSM-YSZ 임피던스(b)

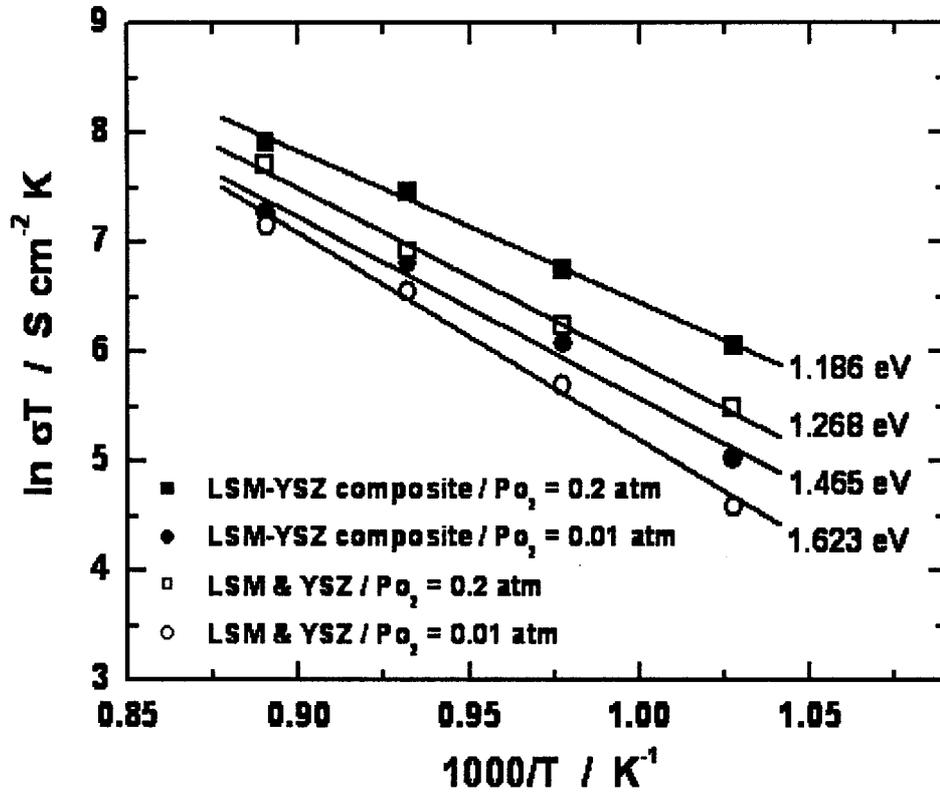


[그림 4-39] 스크린 프린팅 cell의 단면 SEM images

co-synthesized LSM-YSZ 와 ball-milled LSM-YSZ는 산소분압에서 R4에 강한 의존성을 보인다. 물리적으로 혼합한 LSM-YSZ가 [그림 4-39] 에서와 같이 분명하게 각각의 반원이 나타나지 않아도, 저온과 낮은 산소 분압에서 fitting 결과 저 주파수에서의 arc는 고주파수의 arc보다 크다. 이 결과는 LSM-YSZ electrode반응의 charge transfer 과정을 제한하는 것을 나타낸다. co-synthesized LSM-YSZ는 ball-milled LSM-YSZ보다 낮은 분극저항(R_p)값을 가진다. SEM으로 확인한 바와 같이, LSM-YSZ의 co-synthesis는 LSM의 입자 성장을 효과적으로 막는다. 화학반응으로 혼합(co-synthesis)하는 것은 물리적으로 혼합하는 것(ball-milled)에 비하여 LSM과 YSZ의 상이 더 분산되어 있다. LSM의 작은 입자 크기와 co-synthesized LSM-YSZ에서 각각의 입자가 잘 분산된 것은 ball-milled로 혼합한 것에 비하여 TPB 길이를 더 확장시켜 줄 것이다. 이러한 TPB길이의 확장은 낮은 분극저항(R_p)에서 charge-transfer반응 결과에 좋은 이점이 된다.

R_p 로부터 계면저항(σ)을 계산할 수 있고, 이는 역시 LSM/YSZ의 계면에서 산화 환원률과 관련이 있다. 또한 전기전도도를 $\ln\sigma T$ 와 $1/T$ 로 나타낸 것으로 $\sigma = (A/T) \exp(-E_a/kT)$ 식으로부터 E_a 를 구하여 나타내었다. 여기서 A:단면적, T:절대온도, k:볼츠만 상수 σ :전기전도도 E_a :활성화 에너지이다. [그림 4-40]에서는 온도에 대한 전도도를 보여준다. 각각의 데이터는 least-squares 법으로 fitting하여 선으로 나타내었다. 상응하는 활성화 에너지(E_a) 역시 [그림 4-40]에 표시하였다. co-synthesized LSM-YSZ(1.186eV)가 ball-milled(1.268eV)한 것 보다 더 낮은 E_a 값을 가진다. 0.01atm의 낮은 산소분압에서도 co-synthesized LSM-YSZ가 ball-milled LSM-YSZ보다 더 낮은 E_a 값을 가진다. co-synthesized LSM-YSZ의 낮은 분극저항과 활성화에너지는 LSM과 YSZ의 nano-particle을 잘 분산시켜서 효과적으로 TPB 길이를 확장시킨다.

우리는 GNP법을 이용하여 LSM,YSZ를 합성하였다. 먼저 순수한 LSM과 YSZ상을 얻기 위해 적정 glycine의 양을 찾았고, LSM-YSZ화합물을 한번에 co-synthesis하였다. co-synthesized LSM-YSZ는 단일 LSM보다 작은 입자를 가지고, 각각의 입자는 규칙적으로 분산되어 있었다. co-synthesized LSM-YSZ의 전기적특성은 물리적으로 혼합한 것과 비교하였다. AC impedance를 측정결과 ball-milledLSM-YSZ보다 co-synthesized LSM-YSZ가 더 낮은 분극저항과 활성화 에너지를 보였다. 이러한 전기화학성의 향상은 charge-transfer반응이 일어나는 three phase boundary(TPB)의 확장시킨다.



[그림 4-40] 온도에 대한 전도도

제 5 장 세라믹 연료전지의 특성 평가

제 1 절 졸 공정에 의해 박막 전해질 코팅된 세라믹 연료전지의 제조 및 특성평가

1. 단전지의 제조

40 vol.% Ni/YSZ cermet의 연료극 분말을 제조하기 위해서 NiO(J. T. Baker Co.)와 8YSZ(TZ-8YS, Tosoh Co.) 분말을 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말은 24시간동안 볼밀링(ball-milling) 하여 건조 후 분쇄하였다. 이후 550 °C에서 3시간 동안 열처리하고 다시 분쇄하여 연료극 분말을 제조하였다. 다공성 연료극 지지체를 제조하기 위해 기공형성제로 활성탄 3 wt.%을 첨가하였다. 제조된 혼합분말에 증류수 25 wt.%와 유기바인더 13 wt.% 가소제 8 wt.%, 윤활제 3 wt.%를 첨가하여 혼련하였으며 [그림5-1]에 혼련기를 나타내었다. 이렇게 제조된 페이스트를 원통형으로 압출 성형한 후 상온에서 24시간 동안 롤링(rolling) 건조하였고 압출된 원통형 연료극 지지체는 1100 °C에서 3시간 동안 가소결하였다. 가소결된 다공성 연료극 지지체의 표면을 개선하기 위해 20 wt.% NiO-YSZ 슬러리를 10초간 담근 후 일정한 속도로 딥코팅하였다. 코팅에 사용되는 20 wt% NiO-YSZ 슬러리는 NiO 분말과 8YSZ 분말에 결합제(binder, PVA), 가소제(plasticizer, dibutyl phthalate), 균질제(homogenizer, Triton-X), 분산제(dispersant, Fish oil)를 첨가하고 용매(Toluene, IPA(isopropanol))를 정량하여 제조하였다. NiO-YSZ 슬러리로 코팅된 원통형 연료극 지지체는 첨가된 용매와 첨가제를 제거하고, 전해질 코팅을 쉽게 하기 위해 1000 °C에서 3시간 소결하였다.

20 wt.% NiO-YSZ 슬러리를 코팅한 원통형 연료극 지지체에 졸 코팅은 기공이 많으면 심한 균열이 발생하므로 코팅 전에 치밀한 막을 형성하기 위해 전해질 슬러리(20 wt.%)를 한번 딥코팅 하였다. 사용된 20 wt.% YSZ 전해질 슬러리는 8YSZ 분말에 결합제(binder, PVA), 가소제(plasticizer, dibutyl phthalate), 균질제(homogenizer, Triton-X), 분산제(dispersant, Fish oil)를 첨가하고 용매(Toluene, IPA(2-propanol))를 정량하여 제조

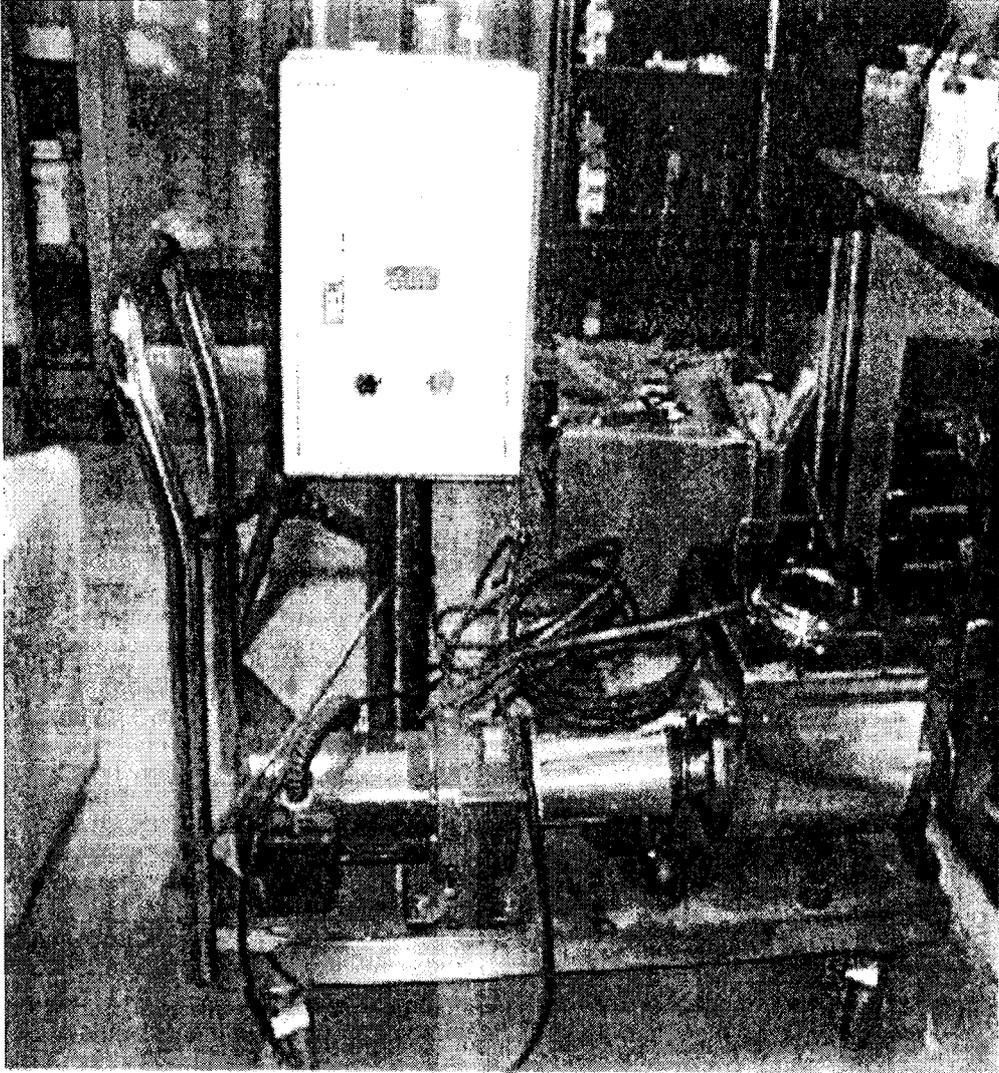
한 후 지르코니아 불을 사용하여 24시간 동안 불밀링 하였다. 제조된 슬러리를 코팅하기 위해서 원통형 연료극 내부로 슬러리가 침투하지 못하도록 지지체의 양 끝을 테프론 테잎으로 막고 딥코팅기를 이용하여 10초간 슬러리에 담갔다가 들어올렸다. 코팅된 첫 번째 전해질 층인 슬러리 전해질은 상온에서 1시간 건조한 후 시간당 100 °C의 승온 속도로 1400 °C에서 5시간 소결하였다.

제3절 3의 실험결과에 따라 다음과 같이 가장 우수한 특성을 보이는 조건으로 졸을 제조하고 4의 실험결과에 따라 전해질 졸 코팅을 실시하였다. 안정한 8YSZ 중합졸은 지르코닐 질산염(zirconyl nitrate hydrate, Aldrich Co.)을 몰농도(0.7 M)에 맞게 물(총 용매의 50 wt%)에 녹인 후 착화제(chelating agent)인 아세트산(acetic acid)을 ZrO_2 (몰 비=1 : 2)를 천천히 첨가하고 2시간 상온에서 교반한다. 교반된 용액에 무기화합물을 이용한 졸 응고를 조절하기 위해 IPA(총 용매의 50 wt%)를 첨가했다. 지르코니아의 상안정제인 이트리아는 이트륨 질산염(yttrium nitrate hydrate, Aldrich Co.)을 물(10 wt%)에 용해하고 착화제를 첨가하여 교반한 용액에 혼합했다. 이때 상안정제인 이트리아 양은 $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ 몰 비에 맞추어 정량했다. 이트리아를 첨가한 용액은 하루 이상 상온에서 숙성(aging)했다. 합성이 끝난 졸은 0.5 μm 크기의 기공을 가지고 있는 필터(Millipore, Millex-SR, USA)를 이용해 합성과정에서 생긴 반응 잔여물 및 균열을 유발하는 미세 불순물을 제거했다. 준비된 0.7 M YSZ 중합졸은 첫 번째 코팅된 슬러리층 위에 딥코팅했다. 코팅 후 상온에서 30분 건조하고 유기물 제거 및 겔 응고(extraction)를 위해 600 °C에서 1시간 열처리했다. 딥코팅, 건조 그리고 열처리 공정은 치밀한 전해질 박막을 위해 10번 반복했으며, 마지막으로 코팅된 전해질 층은 1400 °C에서 5시간 소결됐다.

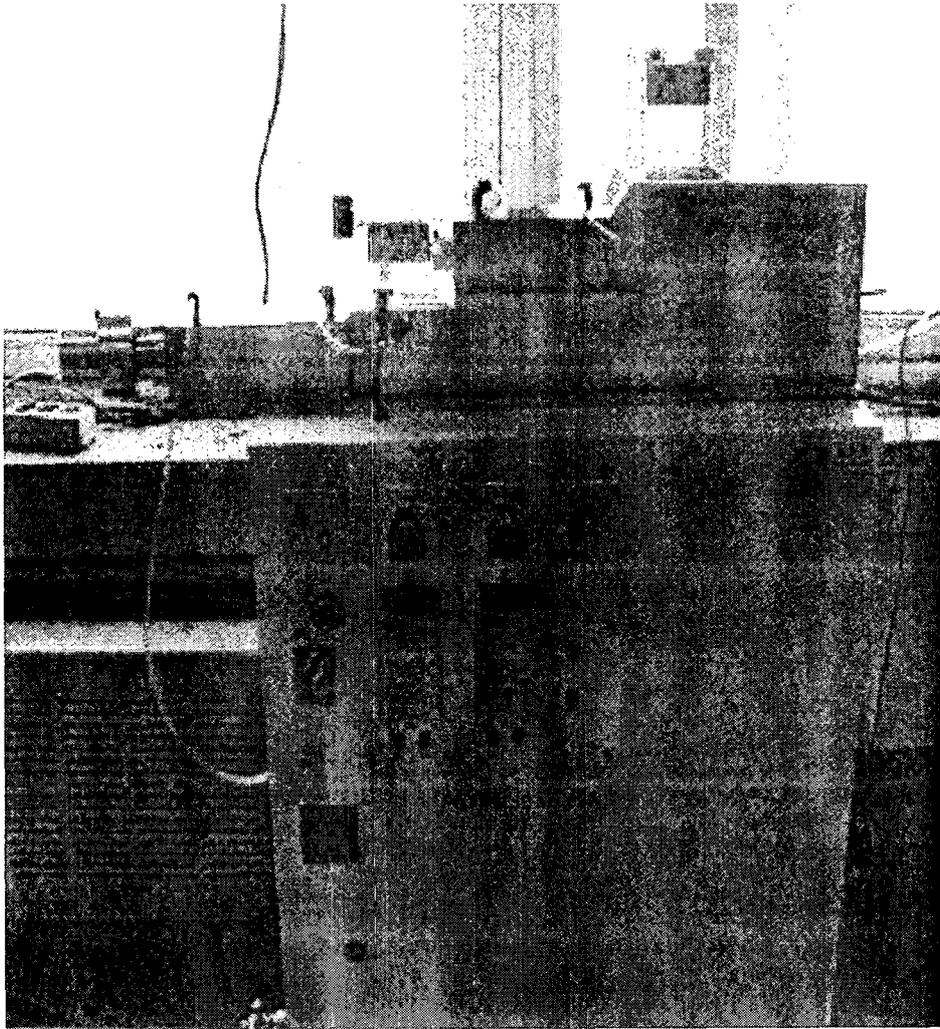
공기극 분말은 고상반응법에 의해서 제조하였고 공기극으로는 LSM-YSZ 및 LSM($(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_3$), LSCF($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}FeO_3$)를 사용하였다. 전해질 슬러리 제조와 유사한 방법으로 20 wt.% LSM-YSZ, LSM, LSCF 공기극 슬러리를 제조하였다. 제조된 공기극 슬러리에 전해질 졸 코팅이 완료된 원통형 지지체를 전해질 슬러리 코팅과 동일한 방법으로 LSM-YSZ 2회, LSM 1회, LSCF 2회를 순서대로 딥코팅 하여 1200 °C에서 3시간 동안 소결하여 셀 외경 0.6 cm 전극 면적 5.56 cm^2 를 가지는 원통형 단위 전지를 제조하였다[그림 5-3](c).

이렇게 제조된 단위전지를 성능 시험을 하기 위해서 연료극 집전은 니켈 와이어를 스프링형태로 감아서 니켈 페이스트를 바른 뒤 삽입하였고 공기극 집전은 실버 와이어를 촘촘히 감은 후에 LSCO($La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$) 페이스트를 사용하여 접촉성을 더 높였다[그림

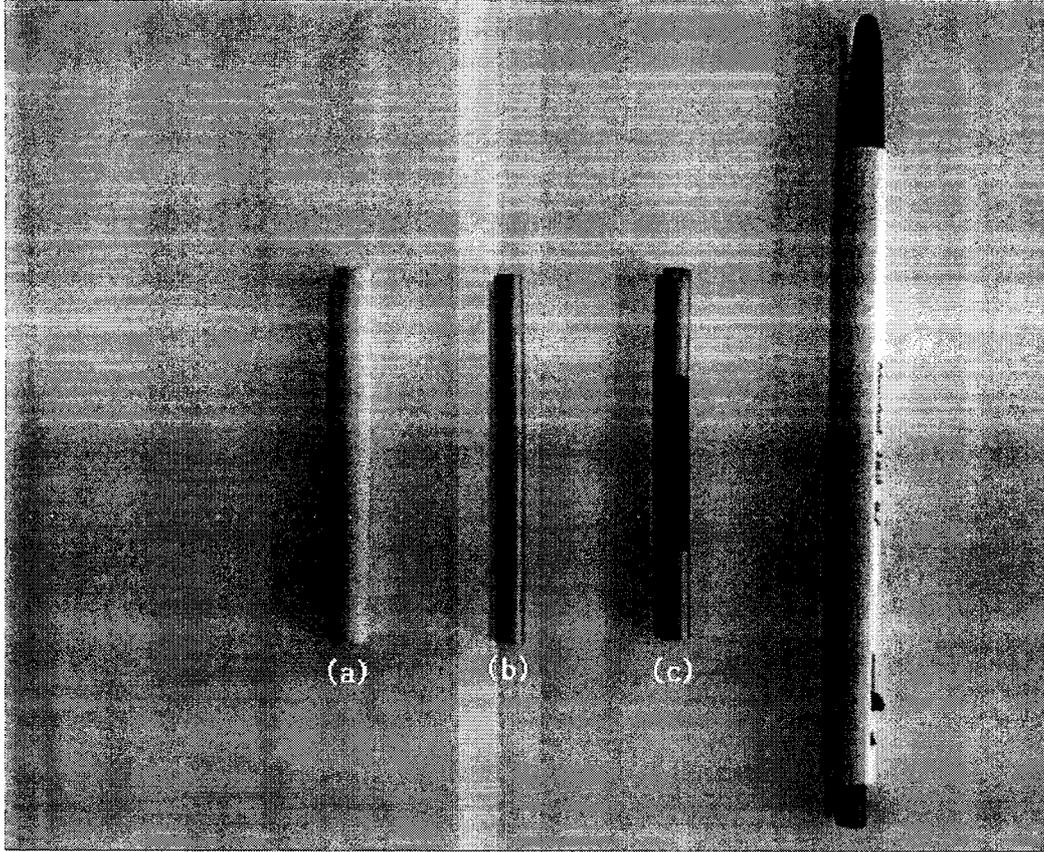
5-5]. 연료극에 수소를 주입하기 위하여 단위 전지 양 끝에 알루미나 튜브를 연결하고 Aron ceramic paste(TOAGSEI CO.,LTD)를 이용하여 밀봉하였다[그림5-5].



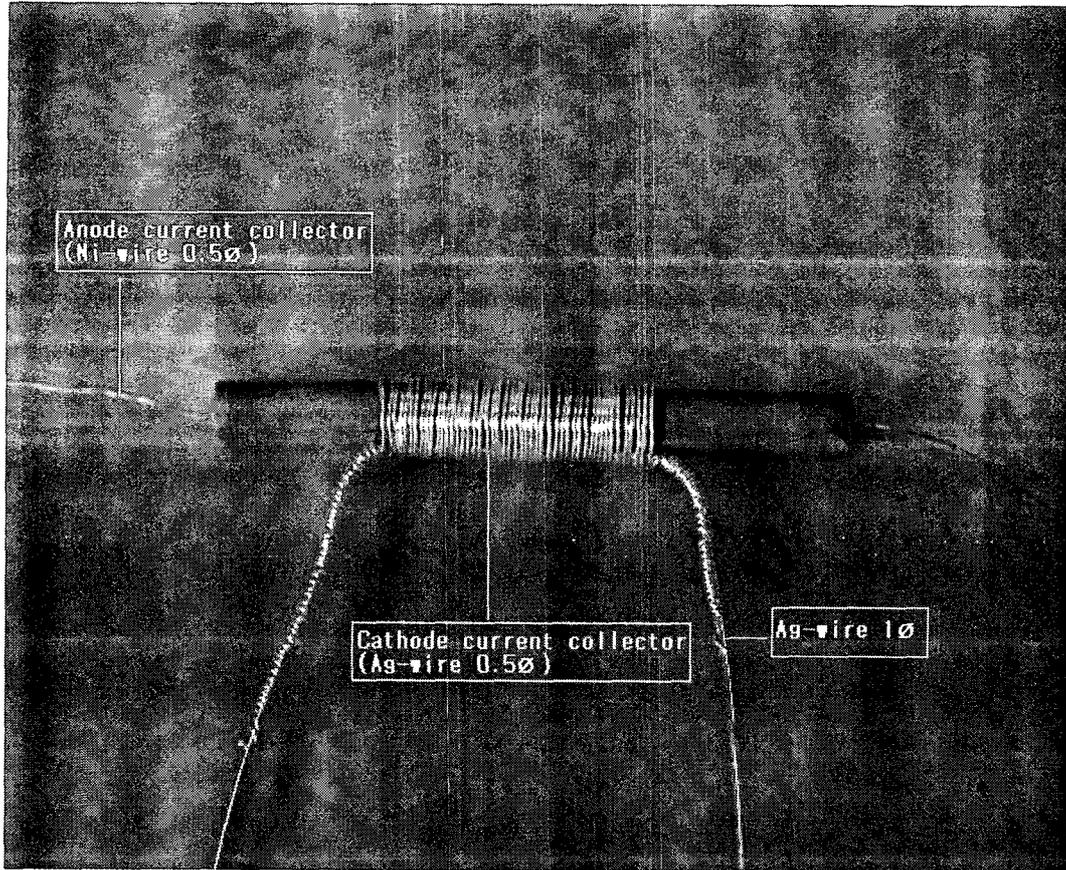
[그림 5-1] 압출용 페이스트 제조용 혼련기



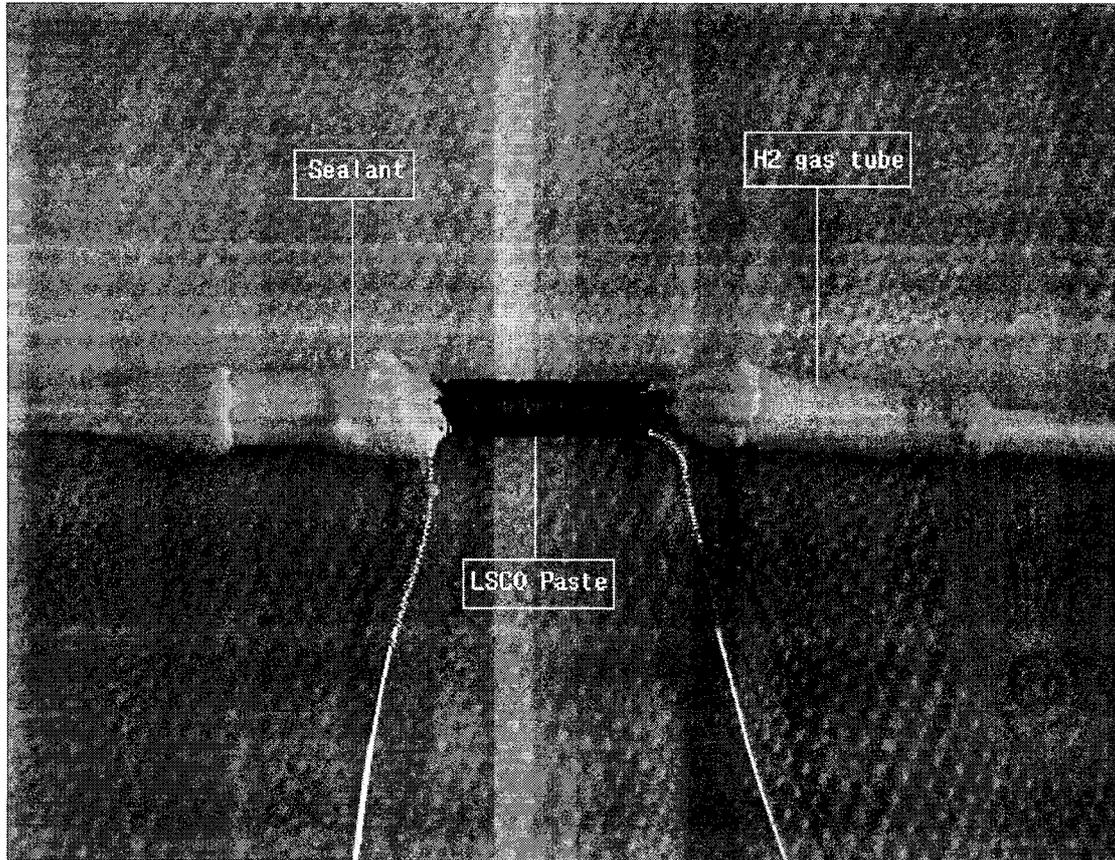
[그림 5-2] 연료극 지지체관 제조용 압출기



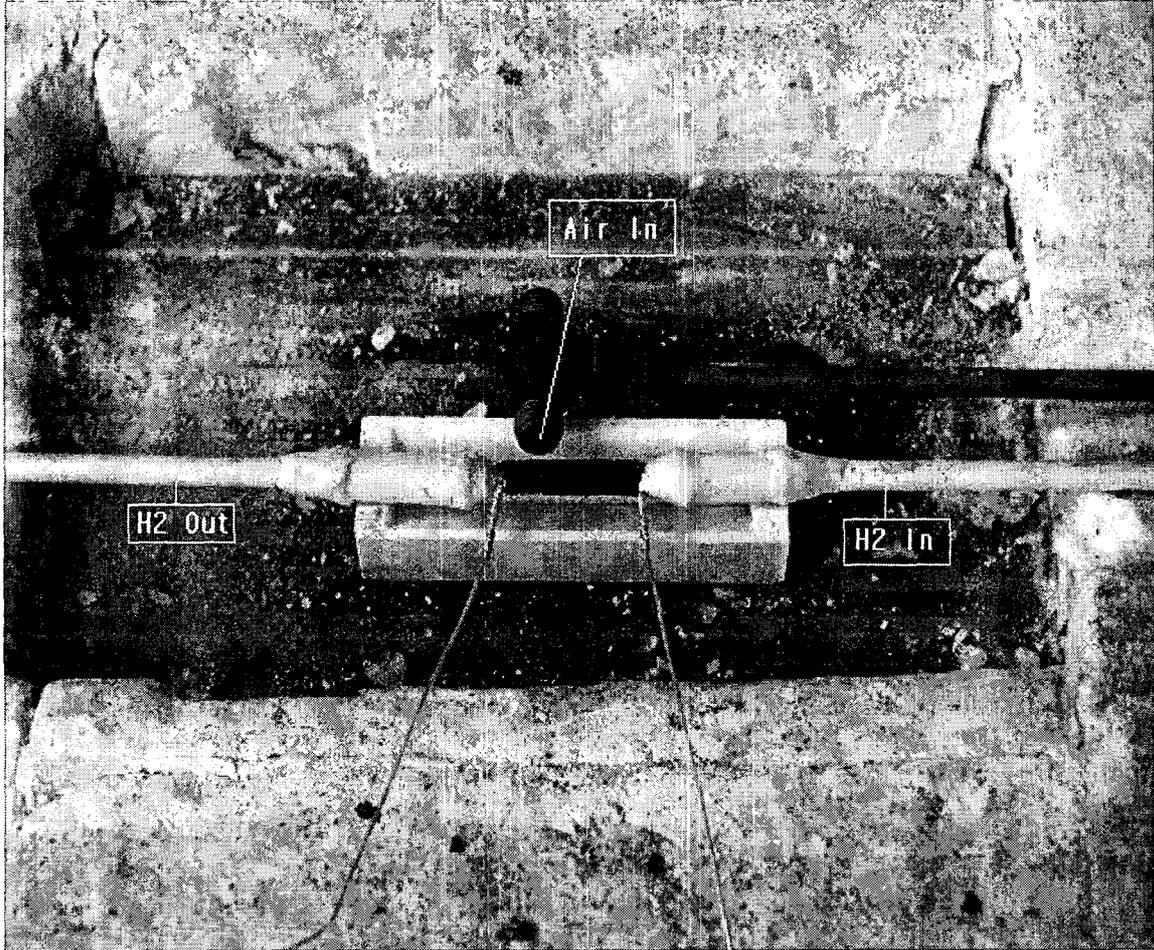
[그림 5-3] 제조공정에 따른 연료극 지지체관의 사진
(a) 연료극 지지체관 (b) 전해질 (c) 공기극



[그림 5-4] 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지



[그림 5-5] 단전지 시험을 위한 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지



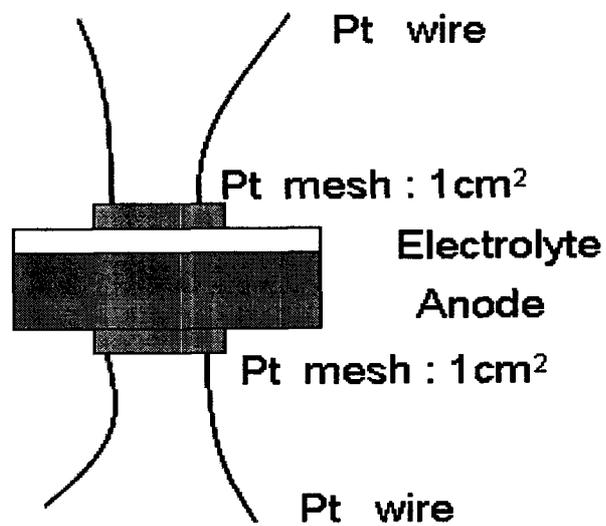
[그림 5-6] 단전지 시험을 위해 설치된 모습

2. 전해질 및 전지 성능 평가

가. 전기면저항(Areal Specific Resistance)

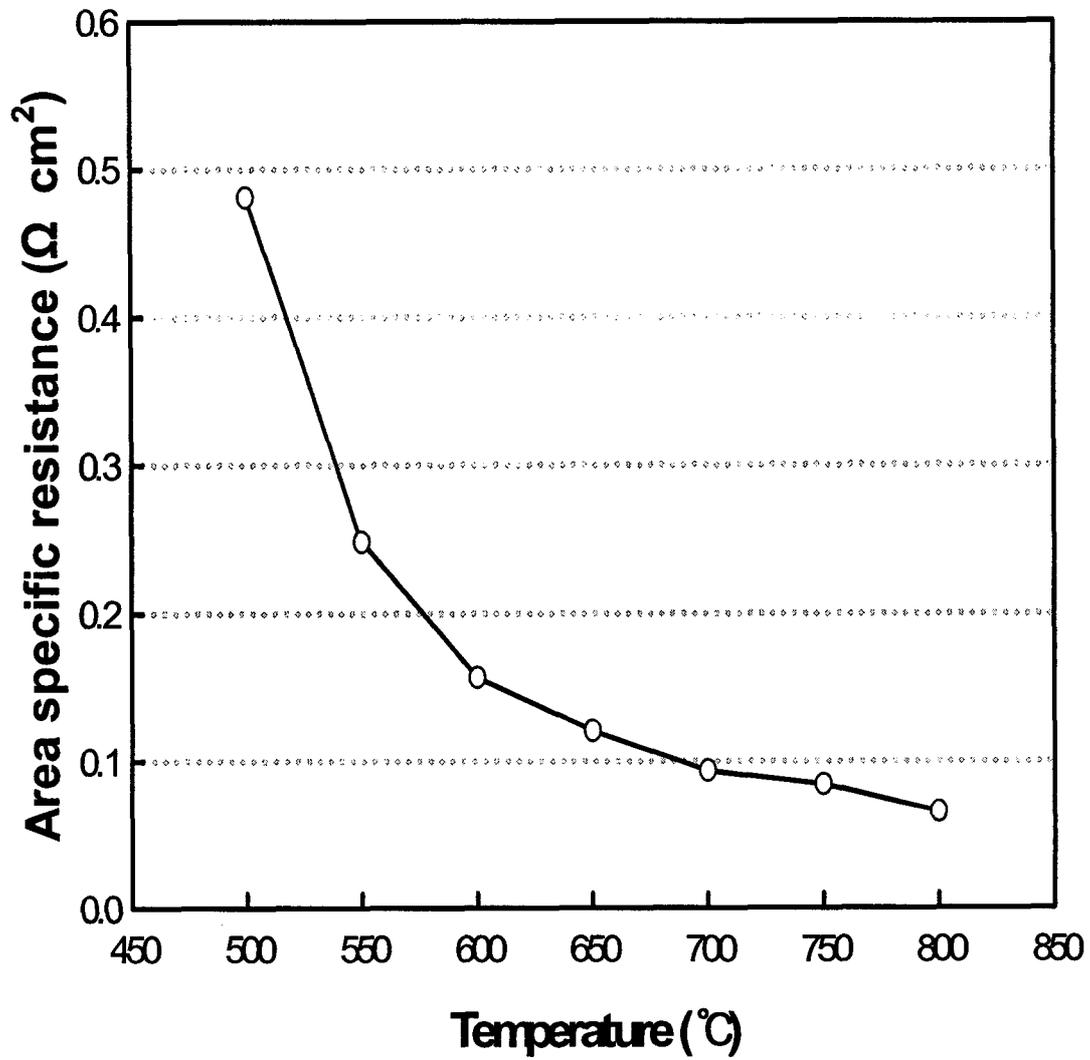
[그림 5-8] 나타낸 것과 같이 수소 조건에서 4 단자법으로 전해질의 교류 임피던스를 측정하였다. 교류 측정 범위는 100kHz~0.1Hz까지 측정하였으며, 전극 면적은 1cm²로 하였다. 저항 측정결 500 ℃ ~ 800 ℃에서의 전기 면저항을 측정한 결과 500 ℃까지 0.5 Ωcm² 이하의 전기 면저항을 나타내었다. 또한 연료전지 운전 온도인 700 ℃ ~ 800 ℃에서는 0.1 Ωcm² 이하의 전기 면저항을 나타내었다. 측정된 저항은 전해질 저항과 음극지지체의 저항의 합으로 나타나며, 전해질의 저항만은 이보다 낮은 값을 보일 것을 예상할 수 있다. 현재 세라믹 연료전지의 전해질 면저항 연구 동향을 보면, 미국의 SECA(solid state energy conversion alliance)에서 현재 전해질의 면저항의 연구 목표를 0.1 Ωcm² 이하로 연구 목표로 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서 1차 슬러리 코팅위에 졸 코팅의 박막 전해질을 코팅함으로써 전해질의 성능을 증가 시킬 수 있었으며, 전해질의 두께를 10 μm 이하로 박막화 함으로써 우수한 면저항 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 전해질 슬러리 코팅층을 더욱 박막화 한다면 보다 박막의 전해질 층을 제조 가능 할 것으로 예상되며, 이러한 전해질 박막 기술의 개발은 연료전지의 운전온도를 저감에 따른 옴저항 손실을 극소화 시킬 수 있으며, 중·저온 연료전지 기술 개발의 핵심 요소 기술로 활용 가능하다. 운전온도의 저감은 또한 세라믹 연료전지의 상업적인 이용을 보다 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.

4-wire method



H₂ condition

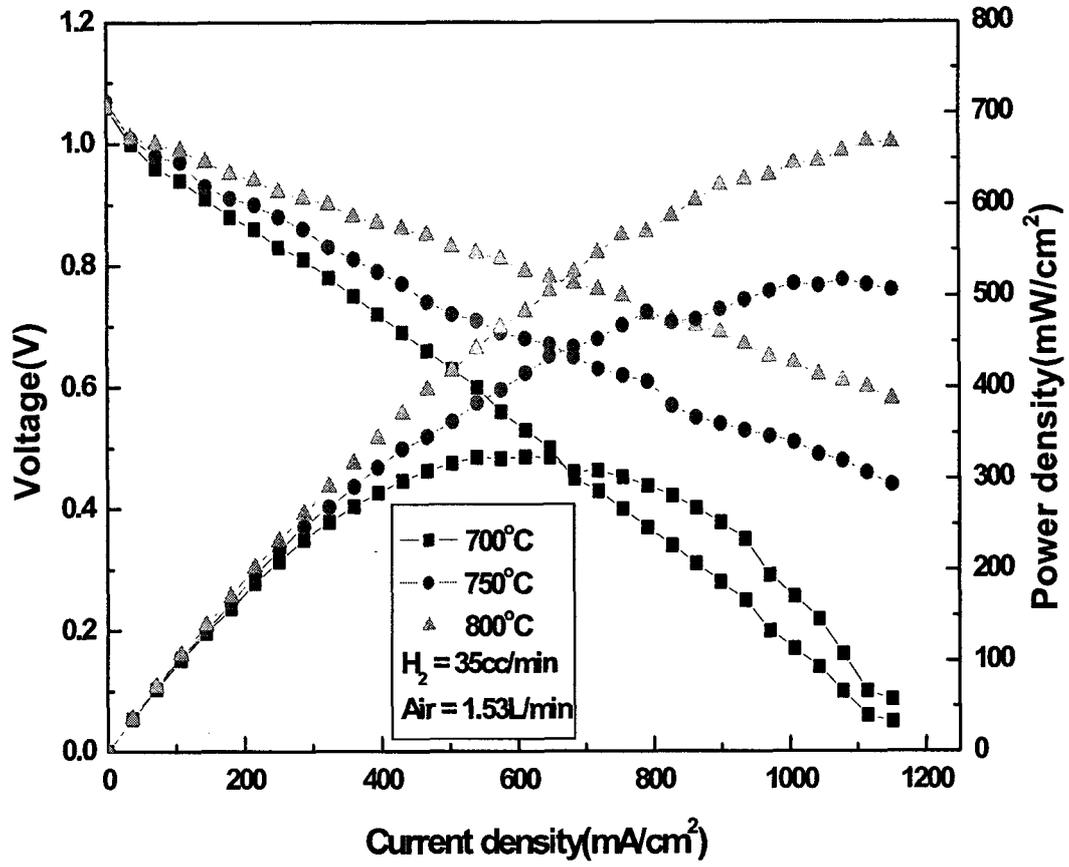
[그림5-7] 전기 면저항 측정



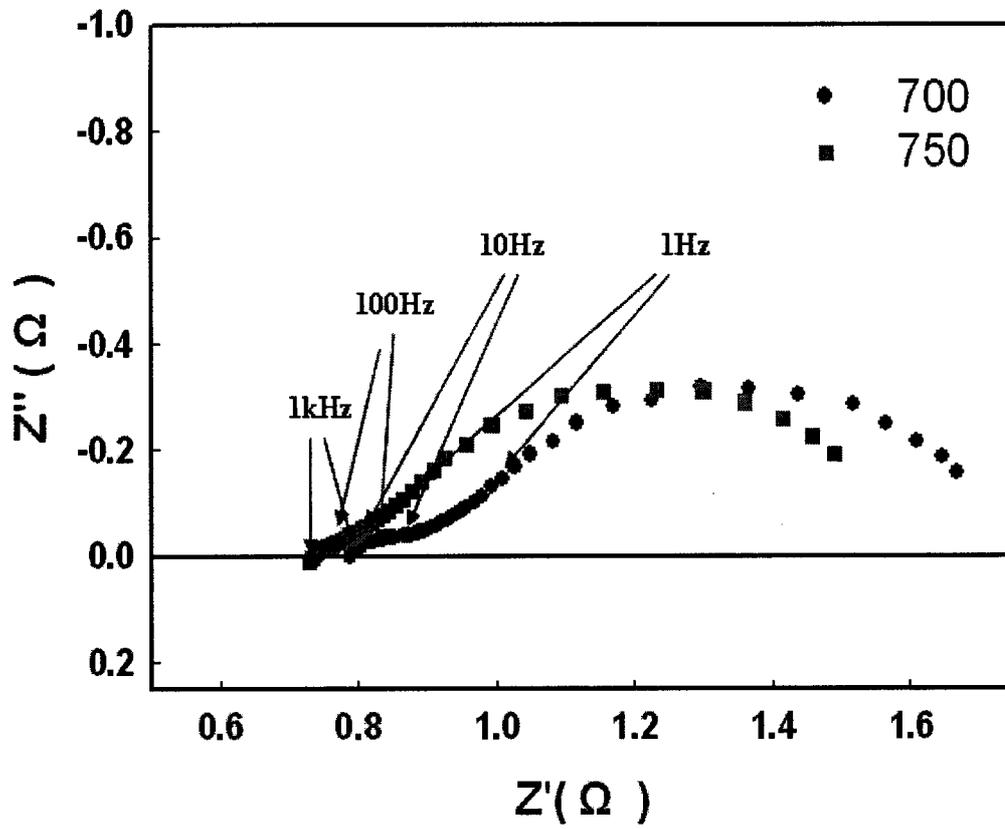
[그림 5-8] 전해질의 온도별 전기 면저항(Areal specific resistance)

나. 성능측정

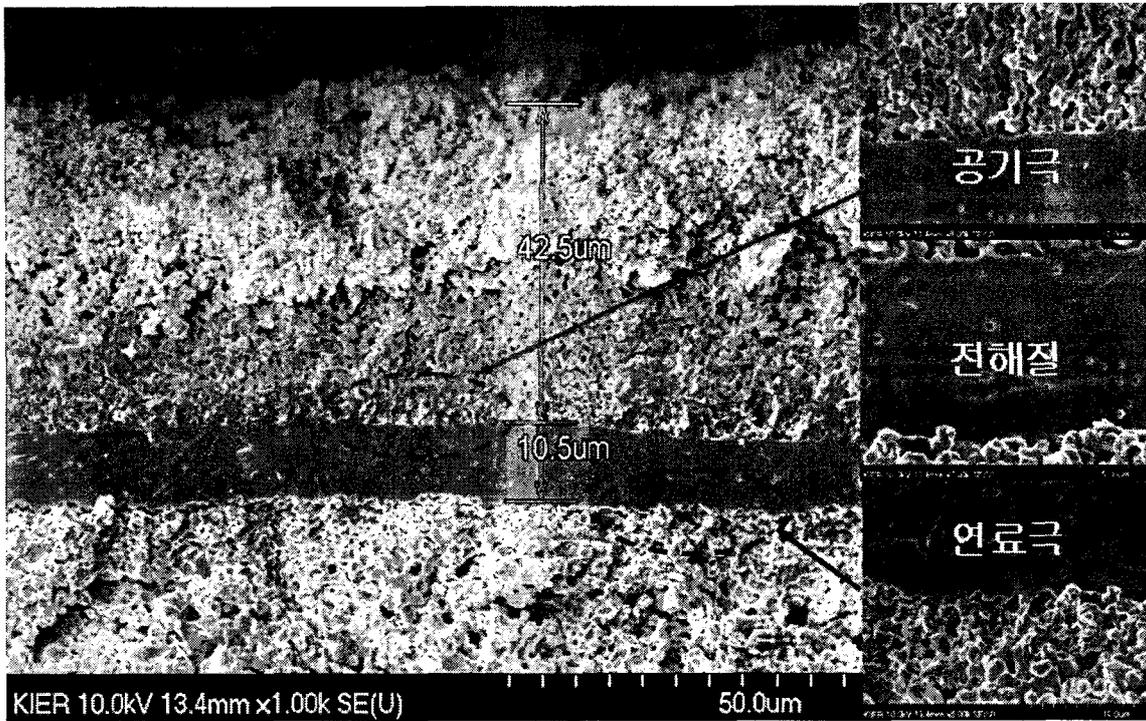
제조된 단위 전지의 성능 평가 후 단면을 분석한 결과 전해질은 대략 10 μm 전해질 두께를 가지며, 공기극 전극은 45 μm 의 두께를 가지고 있었다. 각 전극의 기공은 충분한 기공을 확보하고 있는것을 확인하였다. 그리고 전해질과 전극의 연결을 확인한 결과 전극과 전해질간 안정한 연결도를 확보하고 있는 것을 확인하였다. 이러한 미세구조상의 분석을 통하여 전극반응을 위한 삼상계면의 균일 하게 분포하고 있을 것으로 예상할 수 있다. 제조된 단위 전지의 성능을 온도별로 성능 측정한 결과를 [그림 5-10]에 나타내었다. [그림 5-10]는 700 - 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 졸 코팅된 원통형 연료극 지지체의 성능측정 결과를 나타내고 있다. 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 단전지의 개회로전압은 1.06 V로 이론개회로 전압인 1.105 V와 근사치를 나타내었고, 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.6 V, 1007 mA/cm^2 의 출력을 나타내었다. 전력밀도는 최대 672 mW/cm^2 를 나타내었다. 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 0.61 V, 791 mA/cm^2 의 출력을 나타내었고, 전력 밀도는 최대 518 mW/cm^2 를 나타내었다. 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 0.6 V 539 mA/cm^2 , 전력 밀도는 최대 324 mW/cm^2 를 나타내었다. 졸 코팅으로 전해질 두께를 기존의 25 μm 의 전해질 두께에서 10 μm 의 전해질막으로 낮추어 박막의 치밀한 전해질막을 형성함으로써 전기 면저항의 감소로 기존의 전해질 슬러리를 이용한 전지의 성능보다 약 2배 이상 향상되었으나 원래 목표했던 1000 mW/cm^2 에는 미치지 못하였다. 이러한 단위전지의 특성을 분석하기 위하여 교류 임피던스를 이용하여 저항 성분의 측정을 실시하였고, 이렇게 분석한 결과를 [그림 5-11]에 나타내었다. 제조된 단위전지의 저항을 교류 임피던스로 측정한 결과 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 벌크 저항인 R_s 저항값은 0.9 Ω 을 나타내었다. 이 저항은 전해질의 음 저항과 집전체의 전체 저항을 포함하고 있는 저항으로 집전효율이 낮은 원통형 단위전지에서는 높은 저항값을 나타내고 있다. 그러나 전해질의 개선으로 인하여 높은 Hz에서 나타나는 charge transfer resistance는 매우 낮은 값을 나타내고 있으며, diffusion 과 mass transfer process에 의하여 발생하는 낮은 Hz에서 측정되는 분극 저항 값이 높게 나타났다. 이러한 전극에서의 분극저항 값의 특징은 전극에 전극활성에 관한 성능 특성으로 보다 높은 성능을 확보하기 위하여, 전극 집전 방법의 개선 및 높은 전극 활성을 가지는 공기극 전극의 개발이 추후 연구되어야 할 것으로 사료된다.



[그림 5-9] 온도 별 성능 곡선



[그림 5-10] 줄코팅법을 적용한 단위전지의 교류임피던스 저항 측정



[그림 5-11] 제조된 단위전지의 단면 SEM 분석

제 2 절 나노 전해질/공기극 복합전극을 갖는 세라믹 연료 전지의 특성 평가

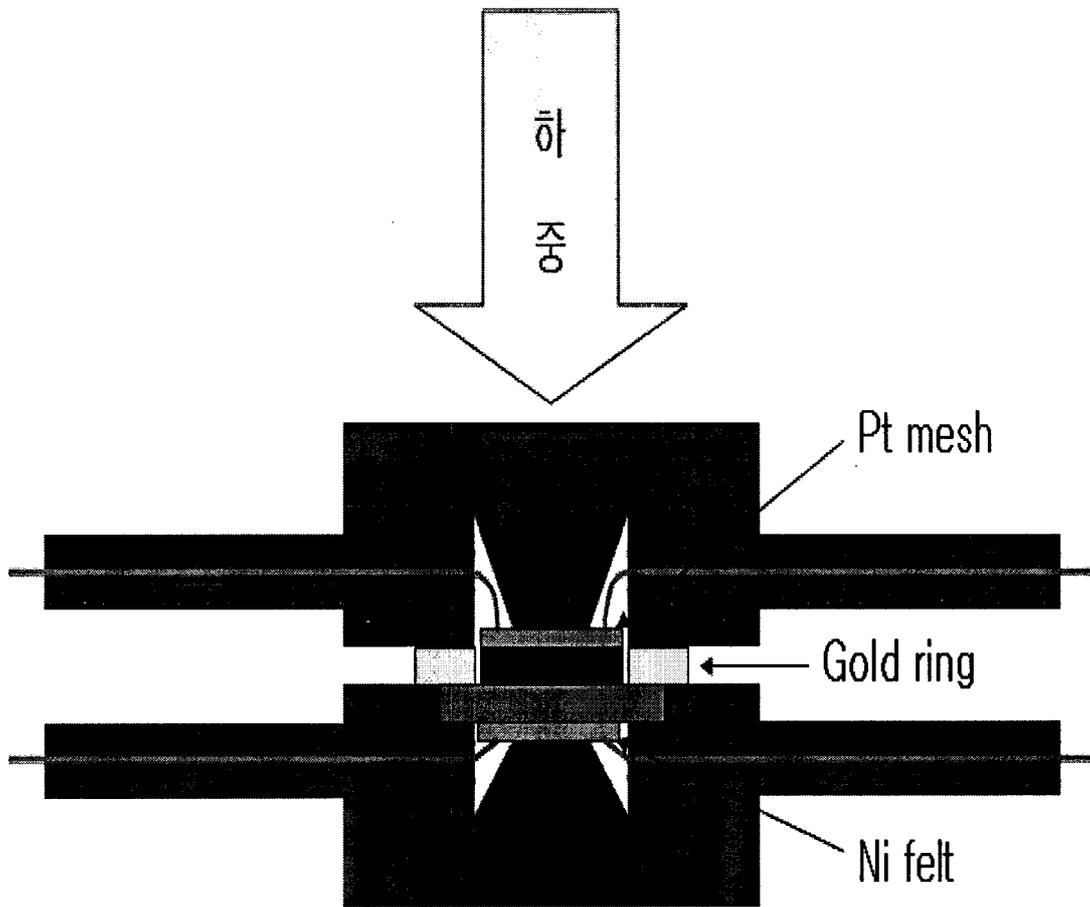
1. 단전지의 제조 및 코인셀 성능 평가

단전지는 연료극 지지체 단전지를 제조하였다. 연료극 지지체는 NiO분말과 8mol%이트리아 안정화 지르코니아(8YSZ)를 사용하여 제조하였으며, 두 분말을 금속 Ni분말 함량비로 40%를 첨가한 후 이소프로필 알콜에 2주일간 혼합하여 두 분말이 균일하게 혼합되게 하였다. 그 다음 핫플레이트를 사용하여 용매를 건조 한 후 잘 분쇄하여 펠렛용 분말로 사용하였다. 연료극 지지체는 연료가스의 흐름을 원활히 하기 위해 약 40%이상의 기공을 소유하여야 한다. 펠렛 제조시 연료극 지지체에 기공을 부여하기 위해 일정양의 흑연 분말을 첨가하였으며, 미량의 바인더를 첨가한 후 프레스로 가압하여 펠렛을 제조하였다. 펠렛의 크기는 직경 약 2 cm, 두께는 약 1mm 이었다. 제조된 연료극 지지체 펠렛은 약 1300 °C에서 가소결하였다. 제조된 연료극 지지체는 한면에 전해질을 슬러리 코팅하였다. 전해질로는 8mol%이트리아 안정화 지르코니아를 사용하였으며, 고상 농도가 20 wt.%인 슬러리를 제조한 후 연료극 지지체를 덩코팅하였다. 그 후 코팅된 전해질을 건조한 후 1400 °C에서 소결하였다.

마지막으로 공기극을 코팅하였으며, 공기극은 앞서 언급한 동시 합성법에 의해 제조된 나노 복합전극 분말과 기존의 상용 분말을 볼 밀링법에 의해 코팅하여 제조하였다. 동시 합성에 의해 제조된 나노분말의 공정은 앞선 장에서 자세히 기술하였기 때문에 참조하기 바라며, 볼밀링 혼합법에 의한 것은 전해질로 사용되는 상용 0.56 μ m의 8YSZ분말과 역시 마이크론 크기의 LSM-8YSZ복합분말을 사용하였다. 이때 사용된 LSM은 고상법에 의해 제조된 것이다. LSM과 8YSZ 분말의 비율은 6:4를 앞서 설명한 바와 동일한 실험조건을 선정하였다. 복합전극인 공기극은 코팅 후 모두 1200°C에서 소결하여 단전지 제조를 완성하였다.

[그림 5-13]은 코팅셀의 단전지 제조장치의 모식도를 나타내고 있다. 단전지 장치는 세라믹 몰드로 제작하였으며, 크게 공기극 프레임과 연료극 프레임 두 부분으로 구성되어 있다. 각 프레임에는 가스를 공급할 수 있도록 가스채널이 설계 가공되어 있으며, 가스의 원활한 공급을 위해 가스 챔버를 갖도록 설계 제작하였다. 또한 가스 배관 부분은 분해

조립이 이루어질 수 있도록 제작하였으며, 모든 전류— 전압 선들은 가스 배관을 통해 셀에 연결될 수 있도록 하였다. 또한 연료극과 공기극 사이의 가스 밀봉을 위해 금 오링을 놓을 수 있도록 하였다. 셀의 조립은 먼저 연료극 프레임을 밑바닥에 놓은 후 Ni 펠트를 프레임의 가스채널 위에 놓는다. 연료극의 전류, 전압선은 Ni 펠트에 페이스트를 이용하여 부착시킨다. 그 위에 셀을 놓고 금 오링을 설치한 후 공기극의 전류, 전압선이 부착된 Pt mesh를 놓는다, 그리고 그리고 공기극 프레임을 덮고 전류집전부로 사용된 Ni 펠트, Pt mesh의 원활한 접촉을 위해 일정량의 하중을 가한다. 이 코인셀 단전지 장치를 전기로내에 설치한 후 일정한 속도로 온도를 상승시킨다. 이 때 온도 상승온도는 분당 2 ℃로 하였다. 그 다음 연료극 쪽으로 질소를 공급하여 공기를 모두 제거한 후 4%의 수소를 공급하였다. 일정 시간 경과 후 3%수분이 함유된 수소를 공급하고 공기극 쪽으로는 공기를 공급하면서 전자부하를 이용하여 성능을 측정하였다.

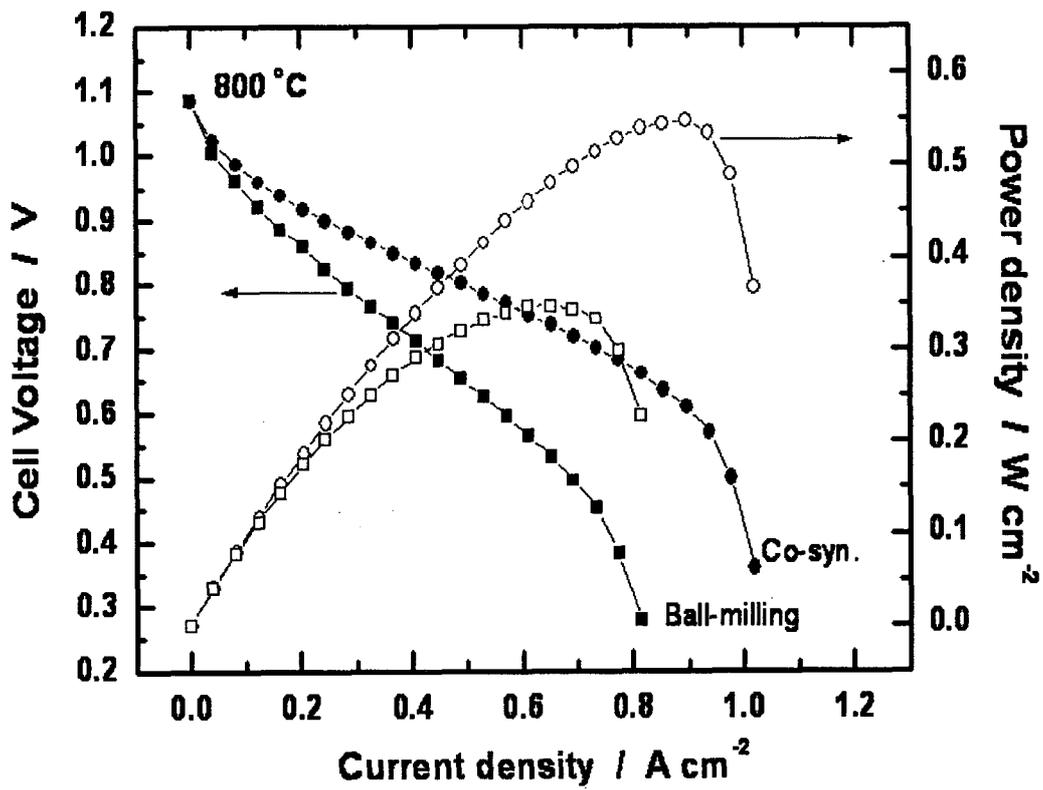


[그림 5-12] coin cell test 모식도

2. 전지 성능 특성

[그림 5-14]은 800 °C에서 측정된 코인 셀의 성능을 나타내고 있다. 동시 합성된 나노 복합 전극의 최고 전지성능은 0.55 W/cm² 이었으며, 불 밀링에 의해 혼합된 기존 전극의 최고 전지 성능은 0.35 W/cm² 로 나노 복합전극의 전지 성능이 크게 증가하였음을 알 수 있다. 개회로 전압을 보면 나노전극과 기존 전극의 개회로 전압은 약 0.11 V로 비슷한 값을 나타내었다. 반면에 0.7 V에서 전류밀도를 보면, 나노 복합전극의 경우, 약 0.75 A/cm² 정도이고 기존 불밀링 전극의 경우 약 0.4 A/cm²로 전류밀도가 나노 복합전극의 경우 크게 향상됨을 알 수 있다. 공기극의 반응은 산소 분자가 전극촉매에 흡착되어 산소원자가 되고 흡착된 산소원자가 전자를 받아 산소이온이 되면서 전해질로 이동하게 된다. 이 때 반응의 대부분은 전극촉매 역할을 수행하는 LSM입자와 전해질인 YSZ입자의 3상계면에서 일어나게 되며, 3상계면 면적이 증가할수록 전극성능은 증가하게 된다. 기존의 마이크로 입자들로 구성된 불밀링 전극에 비해 나노 입자들로 구성된 복합전극의 경우 공기극의 구성하고 있는 미세한 나노 입자들로 인해 3상 계면은 크게 증가하게 되며, 이로 인해 전극의 반응 면적은 크게 증가하여 전지 성능이 증가한 것으로 판단된다.

현재의 연구로부터 전극의 3상 계면 면적을 정확히 측정할 수는 없으나, 앞서 측정된 임피던스 자료로부터 전지의 임피던스 값이 전지의 성능 변화와 임피던스 결과가 매우 일치하고 있다. 즉 나노 복합전극을 사용할 경우 분극저항이 감소하고 있으며, 전지 성능 또한 증가됨을 알 수 있다. 즉 기존의 불밀링 혼합전극에 비해 나노 복합전극에서 크게 감소하는 것으로 보아 나노 공기극을 사용할 경우에 공기극의 분극저항의 감소는 입자 크기와 밀접한 관계를 갖는 것으로 판단된다. 현재 사용된 전지의 모든 조건이 동일하고 공기극의 조성 또한 동일하며, 차이점은 입자 크기 및 분포로 한정지어진다. 그러나 문제점으로 지적되어지는 것은 나노 입자의 경우 운전 시간이 경과함에 따라 소결속도가 증가하기 때문에 전지 성능의 손실을 초래할 수 있다, 향후에는 이러한 관점에서 나노 전해질/전극 복합전극의 내구성에 관한 연구가 지속적으로 진행되어야 할 것으로 판단된다.



[그림 5-13] coin-cell 의 800°C에서의 electrochemical performance

제 6 장 결 론

- 1) 세라믹 연료전지의 제조 기술의 분석한 결과 현재 세라믹 연료전지의 종류에 관계 없이 모든 제조공정이 저가의 습식 제조공정으로 전환하는 연구가 진행되고 있으며, 또한 전해질의 박막화, 전지의 대면적화 공정, 적층기술 개발에 초점을 맞추고 있다. 현재 세라믹 연료전지는 중대형 분야에서 먼저 실용화될 것으로 전망되고 가정용, 이동형 분야에서 먼저 실용화 될 것으로 전망되고 가정용, 이동형 분야가 기술 개발의 여하에 따라 실용화 가능성이 판가름 날 것으로 판단된다.
- 2) 고성능 박막 전해질 제조 기술을 개발하기 위해, 나노 분산 전해질 졸을 적용하여 우수한 전기화학적 특성을 가지는 치밀한 박막의 전해질 제조 가능성에 관한 연구를 수행하였다. 금속 무기 화합물인 질산염으로 8YSZ 중합졸을 합성하였으며, XRF 분석 결과 표준시료 대비 $99.2 \pm 1\%$ 의 성분 및 함량이 일치하는 안정한 8YSZ가 합성되었다. SEM 분석결과 입자크기는 5~30 nm를 가졌다. 농도, 젤 안정화제, 계면활성제 등, 전해질 막 제조에 미치는 졸 특성의 영향과 코팅 횟수, 딥핑 속도, 열처리 온도, 소결 온도 등 전해질 막 제조에 미치는 코팅 공정 변수의 영향에 관한 실험을 실시하여 졸을 이용한 전해질 제조 공정을 개발하였다. 다공성 연료극 지지체 위에 20 wt.% YSZ를 1회 코팅하여 소결한 슬러리 전해질층 위에 0.7 M 8YSZ 졸을 딥코팅(0.6 mm/sec), 건조(25 °C, 30분), 열처리(600 °C, 1시간) 공정을 10번씩 반복하여 단면을 확인한 결과 1 μm 이하의 졸 코팅층이 관찰됐다. 이와 같이 제조된 전해질막의 소결 온도에 따른 가스 투과도를 측정한 결과 1200 °C 이상에서 소결된 졸 코팅막이 2.9 기압 차에서 가스누출이 발생하지 않았다. 또한 소결된 전해질의 800 °C에서 전기면저항은 0.0653 Ω/cm^2 을 나타내었다.
- 3) 졸 공정에 의해 제조된 연료극 지지체식 원통형 단전지를 사용하여 700 ~ 800°C에서 성능특성을 연구하였으며, 800 °C에서 개회로 전압은 1.05 V 였고, 0.6 V, 1007 mA/cm², 최대 전력밀도 672 mW/cm²의 성능을 나타내었다. 졸 공정으로 전체 전해질 두께를 낮추어 박막의 치밀한 전해질막을 형성함으로써 전기 면저항의 감소로 기존의 전해질 슬러리 공정을 이용한 전지의 성능보다 향상되었으나 원래 목표했던 1000 mW/cm²에는 미치지 못하였다. 따라서 향후에는 이를 개선하기 위해서는 졸 코팅층의 두께는 약 1 μm 인

데 이 이하로 두께를 낮출 경우 치밀한 막의 형성이 어렵고 핀홀 및 크랙이 발생 등의 문제가 발생할 가능성이 크기 때문에 YSZ 슬러리의 wt.%를 낮추어 슬러리 전해질 층의 두께를 더 얇게 제조하여 전체 전해질 층의 두께를 낮추는 것에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 이와 함께 이번 연구에서 개발된 졸을 이용한 박막 제조 기술에 전도도가 높은 다른 전해질 소재의 적용 가능성에 대한 연구와 공기극 및 전류집전 등의 다른 구성요소들의 개선에 관한 연구도 진행되어야 할 것으로 판단된다.

- 4) Pechini법과 GNP법을 이용하여 LSM, LSCF를 각각 합성하였다. 먼저 순수한 LSM과 LSCF상을 얻기 위해 적정 citric acid와 ethylene glycol의 양과 glycine 의 조건을 확립하였다. SEM과 XRD분석 결과 GNP법으로 합성하였을 때가 단일상을 갖는 perovskite구조가 형성되었음을 관찰할 수 있으며 결정상의 정도와 입자의 크기가 나노 크기를 가짐을 알 수 있었다. 이러한 공정은 기존의 혼합 공정에 비해 제조공정을 단순화 하고 또한 나노 전극 분말을 제조할 수 있기 때문에 GNP 공정이 매우 유리한 공정임을 알 수 있었다.
- 5) GNP법을 이용하여 나노전해질 복합전극을 개발하기 위해 LSM-YSZ 복합 나노 전극을 제조하는 공정을 확립하였으며, 이 때 얻어진 LSM과 YSZ입자의 크기는 10-50 nm 이었다. LSM, YSZ를 독립적으로 합성한 경우에 비해, LSM-YSZ화합물을 한번에 동시 합성한 경우, 더 작은 입자를 합성할 수 있었으며, 동시 합성된 나노 복합분말내 각각의 입자는 규칙적으로 분산되어 있었다. 동시합성된 나노 전해질 복합전극의 임피던스를 측정된 결과 기존의 불밀 혼합전극에 비해 나노 복합전극의 경우 분극저항이 크게 감소하였으며, 또한 활성화에너지도 낮은 값을 나타내었다. 이러한 임피던스 거동을 해석한 결과 나노 복합전극의 전기화학적 특성 향상은 charge-transfer반응이 일어나는 three phase boundary(TPB)의 확장에 기인하는 것으로 분석된다. 또한 나노 전해질 복합전극으로 구성된 연료극지지체 단전지를 성능 평가한 결과 기존의 혼합전극에 비해 전지 성능이 크게 증가하였으며, 이것은 임피던스 결과와 일치하였다.
- 6) 향후에는 나노전해질로 구성된 전해질 코팅막과 나노 복합전극의 내구성 개선에 관한연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다. 나노 전해질의 경우 입자크기의 감소 박막화 등으로 인해 기계강도의 감소가 예측되며, 이로 인해 열충격 저항성 감소가 발생할 수 있기 때문에 이러한 강도 개선이 필요할 것을 판단되며, 또한 전극에 사용되는 나노 전해질의 경우 소결성의 증가로 입자가 성장이 예상되며. 연료전지를 장시간 사용함에 따른 입자의 성장 속도 증가는 전지성능 손실을 초래할 수 있고 또한 전극내 기공도 변화로 인한 균열 발생

등 예측할 수 없는 현상들이 발생 할 수 있기 때문에 나노 입자의 내구성 평가 및 향상은 반드시 수행되어야 할 과제로 판단된다.

제 7 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도

나노입자를 이용한 세라믹 연료전지용 고성능 세라믹 전해질막 제조 기술을 개발하고 이 기술을 활용하여 단전지 제조 기술과 단전지의 구성요소 개발을 통하여 성능을 향상시키는 것이다. 본 연구 기간 동안에 나노입자 크기로 균일하게 분산된 전해질 중합 졸 제조 기술을 개발하였고 습식 딥 코팅법을 적용하여 전해질 졸을 치밀한 박막으로 코팅하는 공정을 개발하였다. 또한 나노전극(공기극)의 제조 기술을 개발하였다. 이를 통한 단전지의 성능의 개선에 관한 연구가 이루어졌다.

본 연구의 효율적인 수행을 위해 영국과의 적절한 업무분장을 통해 연구가 진행되었으며, 각국의 업무 분장은 기본적으로 한국측은 나노 고체 전해질막의 전기전도도 향상 기술, 전해질 소결온도 저감 기술 개발, 고 이온전도성 나노 고체 전해질 및 나노 박막 코팅 기술 개발 등 박막의 고성능 세라믹 전해질 제조 기술 개발과 나노 사이즈 복합전극(공기극) 제조 기술 개발을 중점적으로 수행하고 영국측은 소결온도 제어 특성 연구, 전해질 조성 연구, 나노 전해질 이온 이동 메커니즘 규명 등 고성능 세라믹 전해질막 특성 연구 부분을 중점적으로 수행하였으며, 모든 연구결과는 상호 교류되어 서로 검증을 통해 개발된 기술을 확립하였다. 다음에 각 연도별 연구 개발 목표대비 자세한 달성 내용을 표로 기술하였으며, 단전지 성능은 기존의 방법으로 제조된 것과 비교해 많이 향상됐지만 목표치에는 미치지 못하였다. 그러나 이를 제외하고 전반적으로 모든 연구 결과는 목표를 달성한 것으로 판단된다.

연구개발 목표 대비 달성 내용

목표	결과
1. 나노 슬러리 제조 공정 개발	1. 8YSZ 나노 분산 중합 졸 제조 공정 개발(입자크기 : 5~30 nm)
2. 습식법에 의한 나노 고체전해질 제조 원천 기술 개발	2. 습식 딥 코팅법을 적용한 8YSZ 나노 분산 중합 졸의 박막 제조 공정 개발 (10 μ m 이하)
3. 나노 입자를 가지는 고성능 전극(공기극) 제조 기술 개발	3. GNP를 이용한 나노 사이즈 복합 전극(전해질/공기극) 제조 기술 개발 (LSM, YSZ = 10-50 nm)
4. 세라믹 전해질막 전기 면저항 감소기술(0.5 Ω cm ² 이하)	4. 전해질 두께를 10 μ m 이하로 박막화하여 전기 면저항(500 $^{\circ}$ C까지 0.5 Ω cm ² 이하 달성)감소 달성
5. 전해질 소결온도 저감 기술 개발 (1200 $^{\circ}$ C 이하로 제어)	5. 2단계 소결공정을 통한 전해질 소결 온도 저감기술 개발(1200 $^{\circ}$ C 이하)
6. 전지 적용기술 개발 (전지 성능 : 1000 mW/cm ²)	6. 전지 적용기술 개발 (전지 성능 : 672 mW/cm ²)

대의 기여도로써 고체산화물 연료전지는 고온 세라믹 소재를 기반으로 하고 있기 때문에 본 연구의 결과는 국내의 열악한 고온 소재기술의 발전에 기여할 것으로 판단된다. 또한 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 신 에너지 기술의 하나인 고체산화물 연료전지 기술의 개발로 이 기술의 국산화를 앞당겨 국내 대체에너지기술의 활성화 및 보급화를 위한 기반을 확보하는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 아울러 연료전지 기술의 국산화 개발 촉진 및 활성화에 기여함으로써 기업의 연구 개발 참여를 유도하고 새로운 산업의 창출할 수 있는 계기를 마련하여 고체산화물 연료전지의 실용화를 앞당기는데 기여할 것으로 생각된다.

제 8 장 연구개발 결과의 활용 계획

본 연구에서는 고체산화물 연료전지의 기본 기술을 개발하였으며, 특히 전극, 전해질 제조 기술 개발을 수행하였고, 이 결과를 근거로 하여 성능이 개선된 단전지 제조 기술을 개발하였다. 이 연구 결과는 고체산화물 연료전지 제조에 있어서 핵심 기술에 해당된다. 따라서 본 연구에서 개발한 기술을 연료전지 스택 개발의 핵심 요소기술로써 고출력·고효율의 세라믹 연료전지 본체 제조시 기초설계 자료로 활용할 예정이며, 이 기술을 기반으로 하여 kW급 기술을 개발하고 나아가 수십-수백 kW급 세라믹 연료전지 발전시스템 개발 및 세라믹 연료전지-가스터빈-증기터빈의 수백 MW이상의 복합 발전시스템 개발을 위한 기반 기술로 활용하는 등 연료전지 발전기 제조 및 운전기술의 개발에 이용할 예정이다.

기업화 추진 방안에 대해서는, 현재 개발된 기술을 기반으로 kW급 기술을 개발한 후 이 kW급 고체산화물 연료전지 스택을 소형 독립전원용 및 가정용 자가 발전 시스템 기술로 개발할 필요가 있다. 또한 세라믹 연료전지 나노 소재의 국산화 및 실용화 기여하여 나노 소재의 국가 경쟁력 확보에 기여할 수 있을 것으로 보이고 군용, 에너지 저장, 소규모 특수전원 등의 연료전지 발전시스템의 핵심 기술로 이용될 수 있을 것으로 판단된다. 현재 선진국에서도 소형 가정용 또는 이동용 전원용으로도 개발이 활발하게 진행되고 있다. 또한 타사업으로의 활용성으로는 본 연구에서 개발된 기술들을 산소 센서, 산소펌프, 이산화탄소 분리막, 수소/산소 분리막, 천연가스 개질막 등으로 활용될 수 있을 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] N. Q. Minh, in Science and Technology of Zirconia V, S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, and R. H. J. Hannink (eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 652(1993).
- [2] J. F. Baumard and P. Abelard, "Defect Structure and Transport Properties of ZrO₂-based Solid Electrolytes", 555-71, Advances in Ceramics, 12. Ed., N. Claussen, M. Rühle and A. H. Heuer. The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1984).
- [3] E. C. Subbarao, "Zirconia-an overview"; 1-24, Advances in Ceramics, 3, Ed., A. H. Heuer and L. W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, OH, (1981).
- [4] Nguyen Quang Minh, T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", 93(1995).
- [5] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, Solid State Ionics, **52**, 165(1992)
- [6] H. Obayashi, T. Kudo, in Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage, J. B. Goodenough and M. S. Wittingham (eds.), American Chemical Society, Washington, DC, 316(1977).
- [7] Von G. Gattow and D. Schuetze, "Bismuth oxides : VI", Z. Anorg. Allg. Chem., **328**, 44-68(1964).
- [8] C. N. R. Rao, G. V. Subba Rao, and S. Ramdas, "Phase Transformation and Electrical Properties of Bismuth Sesquioxide", J. Phys. Chem., **73(3)**, 672-675(1969)
- [9] T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, "High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi₂O₃ Containing SrO, CaO, or La₂O₃", J. Appl. Electrochem., **2**, 97-104 (1972)
- [10] C. N. R. Rao, G. V. Subba Rao, and S. Ramdas, "Phase Transformation and Electrical Properties of Bismuth Sesquioxide", J. Phys. Chem., **73(3)**, 672-675 (1969).
- [11] P. Conflant, J.-C. Boivin and D. Thomas, "Le Diagramme des Phases Solides du Systeme Bi₂O₃-CaO", J. Solid State Chem., **18**, 133-140(1976).
- [12] T. Takahashi, H. Iwahara and T. Arao, "High Oxide Ion Conduction in Sintered Oxides of the System Bi₂O₃-Y₂O₃", J. Appl. Electrochem., **5**, 187-195 (1975).
- [13] H. Yahiro, E. Eguchi, and H. Arai, Solid State Ionics, **36** (1989) 71
- [14] T. Takahashi, T. Eska and H. Iwahara, "Conduction in Bi₂O₃-based Oxide Ion

- Conductors under Low Oxygen Pressure. "Current Blackening of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ Electrolyte", *J. Appl. Electrochem.*, **7**, 199–302 (1977).
- [15] M. J. Verkerke, G. M. H. van de Velde, A. J. Burffraaf and R. B. Helmholt, "Structure and Ionic Conductivity of Bi_2O_3 Substituted with Lanthanide Oxide", *J. Phys. Chem. Solids*, **43**, 1129–1136(1982).
- [16] E. D. Wachsman, G. R. Ball, N. Jing and D. A. Steveson, "Structural and Defect Studies on Solid Oxide Electrolytes", *Solid State Ionics*, **52**, 213–218(1992).
- [17] K. Z. Fung and A. V. Virkar, "Phase Stability, Phase Transformation Kinetics and Conductivity of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Solid Electrolytes Containing Aliovalent Dopants", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74(8)**, 1970–1980(1991).
- [18] A. V. Virkar, "Theoretical Analysis of Solid Oxide Fuel Cells with Two-Layer, Composite Electrolytes: Electrolyte Stability", *J. Electrochem. Soc.*, **138(5)**, 1481–1487(1991).
- [19] Harumi Yokokawa, Natsuko Sakai, Teruhisa Horita and Katsuhiko Yamaji, "Fuel Cell 2001", **1**, 117
- [20] P. J. Gelling and H. J. M. Bouwmeester, "The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry", CRC Press, (1997).
- [21] J. H. KUo and H. U. Anderson, "Oxidation-Reduction Behavior of Undoped and Sr-Doped LaMnO_3 : Defect Structure, Electrical Conductivity, and Thermoelectric Power", *J. Solid Sta. Chem.*, **87**, 55–63, (1990).
- [22] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, M. Katou, and K. Hirano, "The $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3\text{-YSZ}$ Composite as an SOFC Air Electrode", *Denki Kagaku*, **58(6)**, 520–527, (1990).
- [23] M. J. L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, and M. Mogensen, "Manganite-Zirconia Composite Cathodes for SOFC : Influence of Structure and Composition", *Electrochimica Acta*, **40(12)**, 1971–81, (1995).
- [24] K. Sasaki, J. P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier, and L. J. Gauckler, "Microstructure-Property Relations of Solid Oxide Fuel Cell Cathode and Current Collectors", *J. Electrochem. Soc.*, **143(2)**, 530–543, (1996).
- [25] Y. M. Park and G.M. Choi, "Mixed Ionic and Electronic Conduction in YSZ-NiO

Composite", *J. Electrochem. Soc.*, **146(3)**, 883-889, (1999).

[26] 박영민, "YSZ-NiO 복합체의 전기적 및 연료전지 전극 특성", 박사학위 논문, 포항공대, (1999).

[27] T. Kawada, H. Yokokawa, "Materials and Characterization of Solid Oxide Fuel Cells", in *Electrical Properties of Ionic Solids*, (Eds. J. Nawotny and C. C. Sorrell), Trans Tech Publications, Uetikon-Zuerich, Switzerland, 187-248(1997).

[28] Harumi Yokokawa, Natsuko Sakai, Teruhisa Horita and Katsuhiko Yamaji, "Fuel Cell 2001", 1, No. 2, 117

[29] L. L. Hench, in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites* (Wiley, New York, 1984), 3.

[30] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science* (Wiley, New York, 1990).

[31] Brinker C. J. and Scherer G. W., *Sol-Gel Science*, San Diego, Academic Press, 1990).

[32] J. Livage and M. Henry, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, eds, J. D. Mackenzie and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1988) 67-78.

[33] C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd, *J. Phys. III France* 4, 1231-1242(1994).

[34] Livage J. Henry M. and Sanchez C., *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides*, *Prog. Solid St. Chem.* **18**, 259-342(1988).

[35] A. C. Pierre and D. R. Uhlman, in *Better Ceramics Through Chemistry III*, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1988), 207-212.

[36] J. M. Fletcher and C. J. Hardy, *Chem. and Ind.*, **18**, 48-51(1968).

A. Bleier and R. M. Cannon, in *Better Ceramics Through Chemistry II*, Mater. Res. Soc. Sympo. Proc., 73, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), 71-78.

[37] A. Bleier and R. M. Cannon, in *Better Ceramics Through Chemistry II*, Mater. Res. Soc. Sympo. Proc., 73, eds. C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 1986), 71-78

[38] L. L. Hench, in *Science of Ceramic Chemical Processing*, eds. L. L. Hench and D. R. Ulrich (Wiley, New York, 1986), 52-64.

- [39] Geffcken W. and Berger E., Deutsches Reichspatent 736411, May 6, 1939, assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.
- [40] Landau L. D. and Levich V. G., Dragging of a liquid by moving plate, *Acta Phys. Chim. URSS* **17**, 42-54 (1942).
- [41] Seung-Goo Kim. Suk Woo Nam. Sung-Pil Yoon. Sang-Hoon Hyun. Jong Hee Han,
- [42] Tae Hoon Lim. Seong Ahn Hong. "Sol-gel processing of yttria-stabilized zirconia films derived from the zirconium n-butoxide-acetic acid-nitric acid-water-isopropanol system", *J. Mater. Sci.*, **39**, 2683-2688(2004).
- [43] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J.Guckler. "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, **131**, 79-96(2000).
- [44] W.S. Jang, S.H. Hyun, S.G. Kim, " Preparation of YSZ/YDC and YSZ/GDC composite electrolytes by the tape casting and sol-gel dip-drawing coating method for low-temperature SOFC", *J. Mater. Sci.*, **37**, 2535-2541(2002).
- [45] Karun Mehtha, Ren Xu and Anil V. Virkar, "Two-layer Fuel Cell Electrolyte Structure by Sol-Gel Processing", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **11**, 203-207(1998).
- [46] Selmar de Souza, Steven J. Visco, Lutgard C. De Jonghe, " Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low temperature", *Solid State Ionics*, **98**, 57-61(1997).
- [47] P. Charpentier, P.Fragnaud, D.M. Schleich, E. Gehain. "Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature", *Solid State Ionics*, **135**, 376-380(2000).
- [48] Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", *Chem. Rev*, **104**, 3893-3946(2004).
- [49] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L.Bates, L.E. Thomas and G.J. Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders" *Materials Letters*, 10(1990).
- [50] M.P.Pchini, US Patent 3,330,697(1967).
- [51] L.A Chick, J.L. Bates, L.R. Pederson and H.E. Kissinger, in:Proceedings of the 1st

International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, ed. S.C. Singal ,Electrochemical Society, Pennington, 170-179(1989)