

전기영동법을 이용한 고체산화물 연료전지용 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_x$ 전해질 박막 제조

김동규* · 송민우* · 이경섭* · 김연수** · 김영순*[†] · 신형식*[†]

*전북대학교 화학공학과
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
**광양보건대학 치기공과
545-703 전남 광양시 광양읍 덕계리 223-1
(2011년 2월 25일 접수, 2011년 3월 25일 채택)

Preparation of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_x$ Electrolyte Thin Film for Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition

Dong-Gyu Kim*, Minwu Song*, Kyeong-Seop Lee*, Yoen-Su Kim**, Young-Soon Kim*[†] and Hyung-Shik Shin*[†]

*Department of Chemical Engineering, Chonbuk National University, 664-14, Duckjin-dong 1 ga, Duckjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 561-756, Korea
**Department of Dental Technology, Gwang Yang Health University, 223-1, Deokgye-ri, Gwangyang-eup, Gwangyang-si, Jeonnam 545-703, Korea
(Received 25 February 2011; accepted 25 March 2011)

요 약

본 연구에서는 나노 크기의 세리아를 사마리움으로 일부 도핑(samaria-doped ceria(SDC))한 분말을 urea를 첨가제로 사용하여 수열합성법으로 합성하였으며 그 특성들을 XRD, FESEM, TEM 등을 통해 관찰하였다. 합성 시간 및 합성 온도가 증가함에 따라 분말의 결정성 및 입도가 증가함을 확인하였다. 또한 이온전도도의 측정을 통해 합성된 SDC 파우더가 중-저온(600~800 °C) 부근에서 0.1 S/cm의 이온전도도를 보여 중-저온형 고체산화물 연료전지(IT-SOFC)의 고체 전해질에 적합함을 확인할 수 있었다. 합성된 SDC 분말은 중-저온 고체산화물 연료전지의 음극지지형 전해질로 사용하기 위해 전기영동 증착 방법을 이용하여 다공성 NiO-SDC 기판 위에 SDC 박막 증착을 시도하였다. 증착 용액은 acetone을 용매로 사용하고, 20 V의 인가전압으로 10초간 증착한 결과 얇고 치밀하며 기공이 없는 SDC 박막이 형성되었음을 FESEM 분석을 통해 확인할 수 있었다.

Abstract – In this work, a nano-sized samaria-doped ceria(SDC) was prepared by a urea-based hydrothermal method and characterized by XRD, FESEM and TEM. It was observed that the increase in synthesis time and temperature gave rise to crystallinity and particles size. Moreover, the synthesised powders had a excellent ion-conductivity(0.1 S/cm at 600~800 °C) which is suitable for electrolyte of intermediate temperature-solid oxide fuel cell(IT-SOFC). Subsequently for use as electrolyte for anode-supported IT-SOFC, we tried to deposit the SDC powder on a porous NiO-SDC substrate by electrophoretic deposition(EPD) method. From the FESEM observation, a compact and gas-tight SDC thin film was obtained when using acetone solvent with constant voltage of 20 V for 10 s.

Key words: Hydrothermal Method, Samaria-Doped Ceria, SOFC, Electrolyte, Electrophoretic Deposition

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells 이하 SOFC)는 에너지 변환효율이 높고 연료에 대한 유연성이 우수하며 환경오염물질의 배출이 거의 없어 차세대 연료전지로서의 각광을 받고 있다[1-3]. 하지만 SOFC의 고체전해질의 경우 상대적으로 높은 구동온도(800~1,000 °C)에서 높은 이온 전도성을 띄어야 하기 때문에 연료전지의 스택을 제작하고, 유지하는데 많은 어려움과 비용이 따른다[4]. 때문에 연료전지의 제작 및 유지비용의 절감을 위해서 구동온

도가 낮은 중-저온(600~800 °C)에서 우수한 이온 전도성을 보이는 전해질 물질 개발이 활발히 진행되고 있다.

세리아(ceria, CeO_2)계 소재는 기존 SOFC에 사용되는 지르코니아(zirconia, ZrO_2) 전해질보다 상대적으로 높은 이온 전도성을 띠고 있어 중-저온형 고체산화물 연료전지의 고체 전해질의 대체 재료로 많은 연구가 이루어지고 있다. 세리아계 소재는 기존의 이트리아(yttria, Y_2O_3)계 소재에 비해 높은 이온 전도 특성을 보이므로 작동온도를 낮출 수 있으며 이로 인한 스택의 장기수명 증가 효과 및 전체 시스템의 소재선택의 유연성 증대 효과를 기대할 수 있고 경제적 면에서도 많은 이점을 가진다[5-7].

음극 지지형 SOFC용 단전지의 전해질 박막을 제조하기 위하여 EVD(electrical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition)

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hsshin@jbnu.ac.kr or kyscjb@jbnu.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

등 다양한 방법에 의하여 다공성 기판위에 가스누출이 없는 치밀한 안정화 지르코니아 박막을 제조하는 방법이 연구되어 왔으나[8-10] 제조비용이 비싸며 대량생산에 적합하지 못하는 등의 단점이 있다. 반면에 전기영동법(Electrophoretic deposition)은 용액 내에 하전된 콜로이드 입자의 전기영동 거동을 이용하여 특정 기판 위에 콜로이드 입자를 증착시키는 방법으로 기판의 형상에 대한 제약이 없고, 막 형성시간이 짧으며, 또한 막의 제조 장비가 간단하고 연속작업이 가능해 대량생산이 용이하다는 장점을 가진다. 이러한 장점으로 인하여 방향성이 높은 고온 초전도막의 형성이나 컴퓨터 메모리 부품, BaTiO₃, PLZT, FED 등의 전자재료, 고온재료 및 SOFC의 구성층 막 제조에 이르기까지 첨단 분야에서 광범위하게 이용되고 있다[10-14].

본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 나노크기의 사마리움이 일부 도핑된 세리아(SDC) 분말을 합성하였으며, 합성조건에 따른 입자크기 및 형상을 조사하였다. 또한 전기영동법을 이용하여 합성된 SDC 분말의 음극지지형 SOFC 전해질 박막증착을 시도하였다.

2. 실험

2-1. SDC 전해질 합성

SDC 전해질 분말은 수열합성법을 이용하여 합성하였으며 첨가제로 urea를 사용하였다. Fig. 1(a)는 수열합성법을 이용한 SDC 분말합성 제조공정도이다. Sm(NO₂)₃·6H₂O(Aldrich, USA), Ce(SO₄)₃·4H₂O(Aldrich, USA), urea(Aldrich, USA)을 각각 0.2 M, 0.8 M, 1.0 M 취하여 혼합하고 교반하였다. 충분히 교반된 혼합용액을 teflon 비이커에 넣고 이를 고온·고압 반응기에 넣어 단단히 밀봉한 후 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응시간과 온도를 조절하여 각각 합성하였다. 합성된 용액은 증류수로 여러 차례 세척하여 중성으로 만든 후 침전물을 여과지로 걸러내었다. 걸러진 입자를 60 °C 오븐에

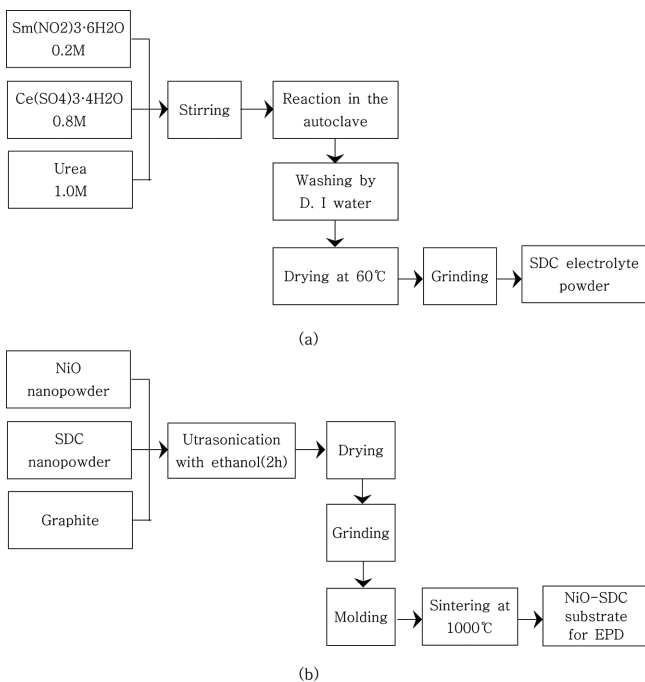


Fig. 1. Flowchart for the preparation of (a) SDC nano powder by hydrothermal method and (b) NiO-SDC porous substrate.

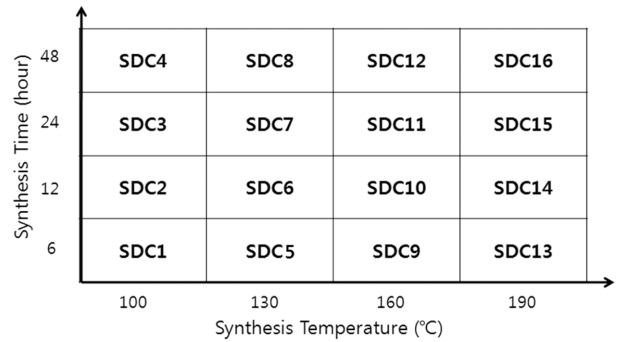


Fig. 2. The synthesis condition of SDC powder.

서 건조시킨 후 건조된 시료는 막자사발을 이용해 분쇄하여 각각의 SDC 전해질 분말을 얻었다.

2-2. 전기영동을 위한 다공성 기판제조

전기영동법을 이용한 SDC 분말의 전해질 박막증착을 위한 다공성 기판을 제조하였다. 다공성 기판은 SDC 전해질과의 열팽창계수를 고려하여 NiO에 SDC를 섞어 사용하였으며, Fig. 1(b)에 전기영동을 위한 다공성 기판의 제조공정을 나타내었다. NiO-SDC cermet는 상용의 NiO 나노분말(Aldrich, USA)과 SDC 나노분말(Aldrich, USA), 그리고 기판에 기공을 형성시킬 graphite(Aldrich, USA)를 5:5:1의 질량비로 취하여 에탄올에 충분히 분산시킨 뒤 초음파 분산기(VCX-750, SONIC, USA)로 2시간 동안 분산시켰다. 그리고 건조오븐에서 에탄올을 증발시킨 뒤 건조된 분말을 막자사발로 분쇄하여 기판용 NiO-SDC 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 5 mm × 20 mm 크기의 금속 몰드에 0.15 g을 넣어 유압프레스(Shimadzu, Japan)로 3.0 ton의 압력을 가해 pellet을 제조하였다. 제조한 NiO-SDC pellet을 알루미늄 기판 위에 올려놓고 소결할 때 휘어짐을 방지하기 위해 다시 알루미늄 기판으로 pellet을 덮은 다음 전기로(Klins & Furnace, UK)를 이용하여 1,400 °C의 온도에서 2시간 소결시켜 기판을 완성하였다.

2-3. 전기영동법을 이용한 SDC 박막증착

전기영동법을 이용하여 합성된 SDC 분말을 미리 제조한 NiO-SDC 기판에 박막증착을 시도하였다. 본 연구진의 선행연구결과 아세톤이 SDC 세라믹 입자를 뭉침이 없이 잘 분산시켜, 안정적인 콜로이드 현탁액 제조를 위한 최적의 용매임을 확인하여 아세톤을 본 연구의 분산용매로 선택하였다. 또한 증착을 위한 SDC 분말은 증착 시 분말크기가 너무 작을 경우 용매상에서 쉽게 뭉쳐 분산성이 많이 떨어짐을 감안하여 그 크기가 적당하다고 판단되는 SDC2 분말을 선택하였다. 먼저 아세톤(Aldrich, USA) 100 ml에 SDC2 분말 0.5 g을 넣고 1시간 동안 초음파 분산기로 분산시켜 주었다. 그 후 가교역할을 하는 PEG(polyethylene glycol 분자량: 20,000) 20 ml를 넣은 뒤 충분히 교반하여 전기영동을 위한 현탁액을 제조하였다. 이 현탁액을 이용해 미리 만들어 놓은 NiO-SDC에 전기영동법을 이용해 증착을 시도하였다. 본 실험에 사용된 전기영동 장치를 묘사한 Fig. 3과 같이 기판을 cathode에 고정시킨 뒤 맞은편 anode에 Ni foil을 놓고 cathode와 anode의 간격을 1 cm로 고정하였다. 그리고 직류 전원 공급장치를 이용하여 증착전압을 20 V, 증착시간을 30초로 설정하여 증착하였다. 증착이 완료된 기판은 상온에서 5 °C/

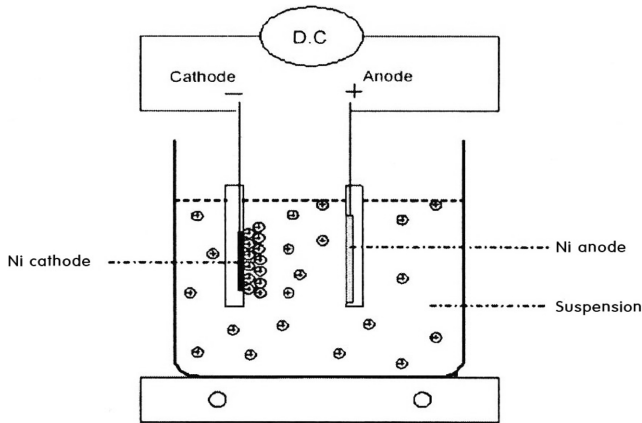


Fig. 3. A schematic diagram of the electrophoretic deposition setup.

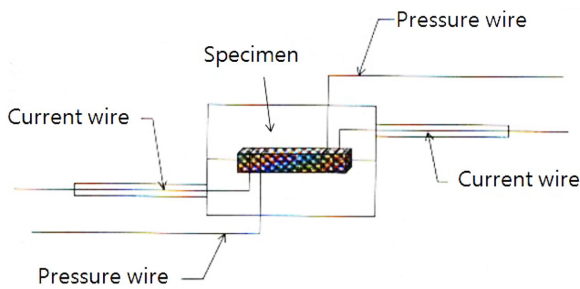


Fig. 4. A schematic diagram of the ion conductivity meter.

min의 승온 속도로 가열하여 300 °C에서 1시간 동안 건조시킨 뒤 자연상태에서 식힌 후 5 °C/min의 승온 속도로 가열하여 1,400 °C에서 2시간 동안 소결처리하여 완성하였다.

2-4. 분석방법

수열합성법으로 합성한 SDC 분말 및 전기영동법으로 증착한 시료의 표면 특성은 주사전자현미경(FESEM; Hitachi S4700), X선 회절분석(XRD; Rigaku, $CuK\alpha$), 투과전자현미경(TEM; JEM 2010, 200 kV)등을 이용하여 알아보았다. 또한 합성된 SDC 분말의 이온 전도도를 알아보기 위하여 합성시간을 48시간으로 유지한 상태에서 제조한 SDC 분말 SDC4, SDC8, SDC12, SDC16 등을 bar 형태의 시편으로 제조하여 이온전도도 측정장치(VersaSTAT4, AMETEK, USA)를 이용하여 상압(1 atm), 500~900 °C 조건에서 직류 4단자법으로 측정하였다. Fig. 4는 본 연구에 사용된 이온전도도 측정장치의 형태를 간단하게 묘사하는 것으로, 두 개의 silver wire를 전압선과 전류선으로 하여 소결한 pellet에 일정거리를 두고 연결하고, Pt paste를 이용하여 silver wire와 pellet의 접촉면의 저항을 최소한으로 줄여주었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 합성된 SDC 분말 확인

합성시간 및 합성온도 등의 합성조건에 따른 SDC 분말의 상태와 변화를 주사전자현미경(FESEM)과 X선 회절분석(XRD), 투과전자현미경(TEM) 등을 통하여 관찰하였다. Fig. 5와 7은 합성온도 및 합성시간을 달리하여 합성한 SDC 분말의 XRD 패턴이다. 회절 스펙트럼에서 CeO_2 (JCPDS card No. 34-394)와 Sm (JCPDS card No.

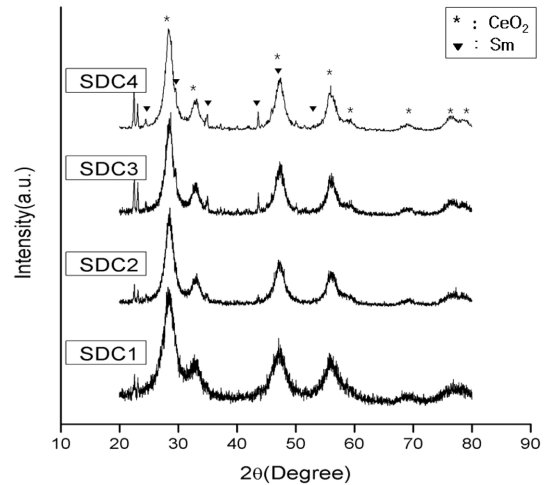


Fig. 5. XRD patterns of SDC1, SDC2, SDC3, SDC4.

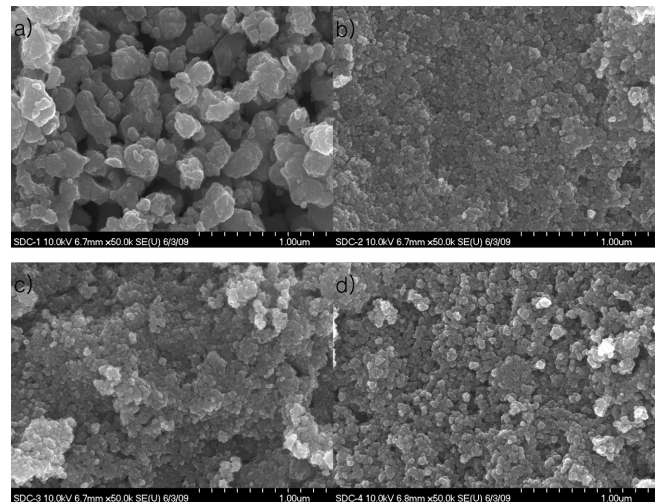


Fig. 6. FESEM images: a) SDC1, b) SDC2, c) SDC3, d) SDC4.

25-745) 두종류의 peak들이 관찰되어 SDC 분말이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 회절 강도가 가장 크게 나타난 28.5° peak의 반가폭(FWHM) 및 Scherrer 식을 이용한 평균 입도 계산결과를 Table 1에 나타내었다. 반가폭 및 평균 입도의 계산 결과 합성온도 및 합성시간이 증가할수록 반가폭이 감소하여 입자의 결정성이 증가하였고, 분말의 입도 또한 약간씩 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 6과 8은 합성한 분말 표면을 5만배의 FESEM 사진으로 나타낸 것이다. Fig. 6(a)를 보면 입자가 커 보이고, Fig. 6(b)로 작아 졌다가 Fig. 6(d)로 갈수록 점점 커지는 입자를 관찰할 수 있었다. 하지만 Fig. 6(a)의 사진을 확대해 보면 Fig. 6(b)보다 더 작은 입자가 응집하여 큰 입자로 나타난 것으로 확인할 수 있었다. Fig. 8의 FESEM 사진도 Fig. 6과 비슷한 양상을 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 SDC1 및 SDC2 분말의 TEM 사진이다. 합성된 SDC 분말은 10 nm 이하의 입도분포를 보이고 있으며 Table 1의 Scherrer 식을 이용한 평균 입도 계산결과와 일치함을 확인할 수 있다.

주사전자현미경 및 X선 회절분석, 투과전자현미경 분석 등의 결과를 통해 합성시간 및 합성온도의 조절을 통해 우수한 전기영동 박막증착을 위한 효율적인 SDC 분말의 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

Table 1. A full width at half maximum(FWHM) value of the XRD patterns and average particle size

Sample	SDC1	SDC2	SDC3	SDC4	SDC5	SDC6	SDC7	SDC8
FWHM	2.751	1.849	1.768	1.679	1.642	1.588	1.559	1.575
D_{ave} (nm)	2.979	4.433	4.635	4.882	4.992	5.161	5.259	5.205
Sample	SDC9	SDC10	SDC11	SDC12	SDC13	SDC14	SDC15	SDC16
FWHM	2.751	1.849	1.768	1.679	1.642	-	-	-
D_{ave} (nm)	5.522	5.818	5.777	6.540	6.019	-	-	-

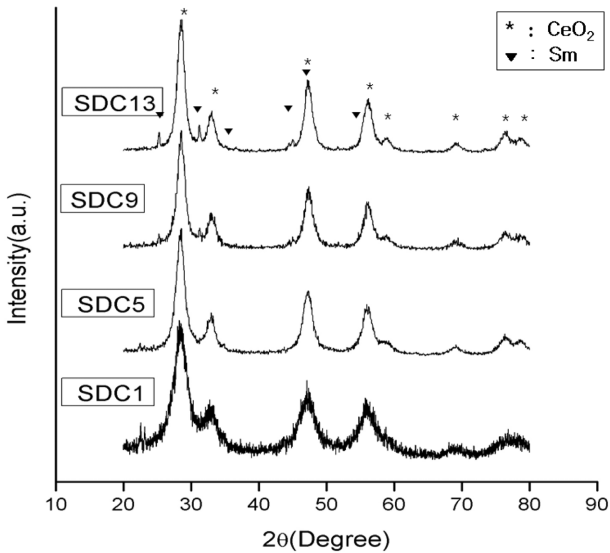


Fig. 7. XRD patterns of SDC1, SDC5, SDC9, SDC13.

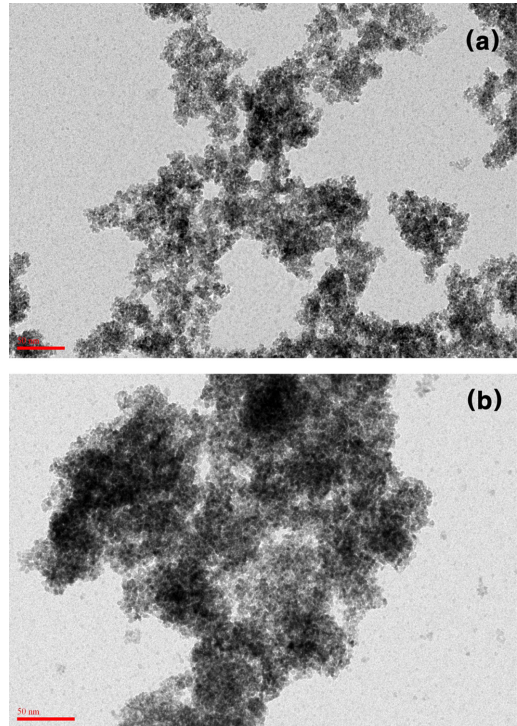


Fig. 9. TEM images: a) SDC1, b) SDC2.

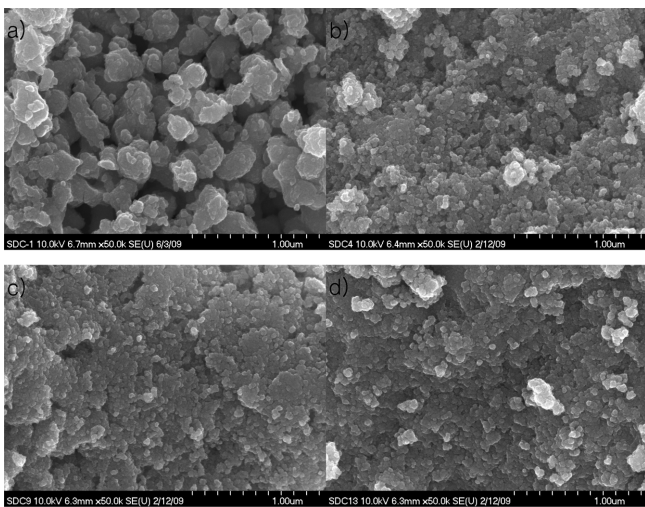


Fig. 8. FESEM images: a) SDC1, b) SDC5, c) SDC9, d) SDC13.

3-2. 이온전도도 측정

SOFC에서의 전해질은 음극과 양극 사이에서 이온을 전달해주는 통로의 역할을 하기 때문에 전해질의 이온전도도는 SOFC의 에너지 변환효율의 중요한 지표가 된다. 본 연구에서 합성된 SDC 분말의 이온전도도를 SOFC의 작동범위인 상압(1 atm), 500~900 °C 범위에서 측정하였다.

Fig. 10은 합성시간을 48시간으로 유지한 상태에서 제조한 SDC 분말 SDC4, SDC8, SDC12, SDC16의 이온전도도를 나타낸 그래프이다. 500 °C의 부근에서 측정된 이온 전도도는 0.03 S/cm이었으며, 온도가 상승함에 따라 이온전도도가 가파르게 상승하였다. 특히 600~800 °C 부근에서 0.1 S/cm의 이온전도도를 보여주었으며,

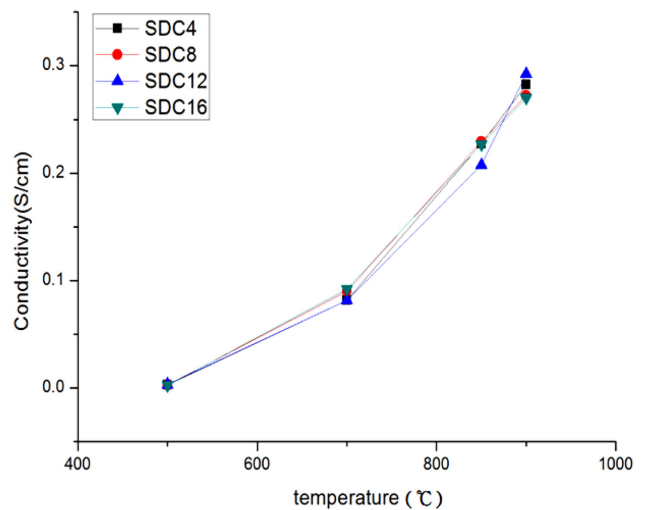


Fig. 10. The ion conductivity of SDC powder as a function of the temperature.

이는 보통 SOFC의 전해질로 많이 쓰이는 8YSZ(8 mol% yttria stabilized zirconia, 3×10^{-2} S/cm at 800 °C)보다 약 3배 높은 이온 전도도를 나타내 중·저온형 SOFC의 전해질로 쓰는 데 탁월한 효과를 보여줄 것으로 판단되었다.

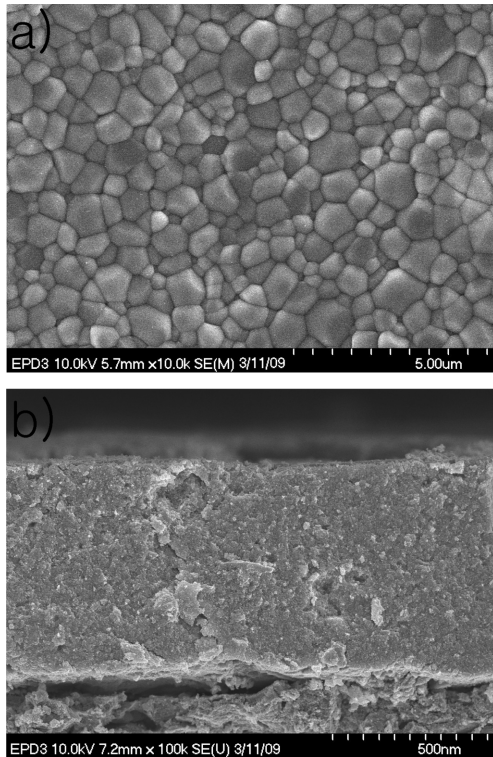


Fig. 11. The FESEM images of SDC thin film by EPD (applied voltage : 20 V, deposition time : 30 s); a) surface, b) cross section.

3-3. 전기영동법을 이용한 SDC 박막 증착

Fig. 11은 전기영동법을 이용하여 NiO-SDC 기판에 SDC2 분말을 증착시킨 후 관찰한 증착 표면 및 단면 FESEM 사진이다. 증착 표면 및 단면의 사진에서 알 수 있듯이 균열이 없는 치밀한 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 하지만 NiO-SDC 기판과 SDC 박막 사이의 균열이 관찰되었다. 이는 용매로 사용되어진 아세톤의 경우 현탁액의 분산성을 향상시키는 장점을 가진 반면 휘발성이 강한 용매 특성으로 인해 증착 후 건조과정에서 증착 막과 기판 사이에서 균열을 일으키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

상대적으로 높은 구동온도를 요구하는 SOFC의 스택제작 및 유지의 어려움을 해결하기 위해 중-저온에서도 이온전도도가 우수한 고체 전해질로 알려져 있는 사마리움이 도핑된 세리아계 전해질을 수열합성법을 이용하여 합성하였으며 전기영동법을 이용하여 다공성 NiO-SDC 기판에 박막증착을 시도하였다. 주사현미경 분석, 투과전자현미경 분석, X-선 회절분석, X-선 회절패턴을 활용한 반가폭(FWHM) 및 Scherrer식을 이용한 평균입도의 계산 등을 통해 합성된 입자는 10 nm 이하의 입도분포를 보이며, 합성시간과 합성온도가 증가할수록 입자의 결정성 및 입도가 다소 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 직류 4단자법을 사용하여 측정된 SDC 분말의 이온전도도 측정결과 600~800 °C 부근에서 YSZ보다 약 3배 높은 0.1 S/cm의 이온전도도를 보여 중-저온형 SOFC의 전해질로 쓰는 데 탁월한 효과를 보여줄 것으로 판단되었다.

전기영동법을 이용하여 다공성 NiO-SDC 기판위에 박막증착을 시도한 결과 증착표면에 균열이 없는 치밀한 박막이 형성되었음을

주사현미경 결과를 통해 확인할 수 있었다. 하지만 기판과 박막 사이의 균열도 함께 확인할 수 있었다. 이는 증착 후 건조과정에서 용매의 강한 휘발성 때문인 것으로 예측되며 전기영동을 위한 현탁액 제조 시 선택되어지는 용매가 박막형성에 중요한 변수로 작용함을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 이 연구의 시작에 이분적인 기틀을 제공해 주신 김기주 교수님에게 감사드립니다.

참고문헌

1. Stambouli, A. B. and Traversa, E., "Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): Source of Energy," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **6**, 433-455(2002).
2. Steele, B. C. H. and Heinzel, A., "Materials for Fuel-cell Technologies," *Nature*, **414**, 345-352(2001).
3. Minh, N. Q. and Takahashi, T., "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells," Elsevier, amsterdam, the Netherlands(1995).
4. Subbarao, E. C., "Zirconia - Overview," 1-24, *Advances in Ceramics*, 3. Ed., A. H. Heuer and L. W. Hobbs. The American Ceramic Society, Columbus, OH(1981).
5. Steele, B. C. H., "Materials for Fuel-Cell Technologies," *Nature*, **414**, 345-352(2001).
6. Steele, B. C. H., "Appraisal of CeGdO Electrolyte for IT-SOFC Operation at 500 °C," *Solid State Ionics*, **129**, 95-110(2000).
7. Mogensen, M., Sammes, N. M. and Tompsett, G. A., "Physical, Chemical, and Electrochemical Properties of Pure and Doped Ceria," *Solid State Ionics*, **129**, 65-94(2000).
8. Pal, U. B. and Singhal, S. C., "Electrochemical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Films," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2973(1990).
9. Ogawa, T., Ioroi, T., Uchimoto, Y., Ogumi, Z. and Takehara, Z., "A Novel Method for Preparation of Ni/YSZ Cermat by Vapor-Phase Processes," pp. 479-483 in *Proc. of the 3th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Edited by S. C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochemical Society, Pennington N. J.(1993).
10. Aihara, Y., Ito, S. and Kawasaki, S., "Preparation of YSZ Films on Air Electrodes by the Thermal Spray-Sintering Process," pp. 180-186 in *Proc. of the 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington N. J.(1995).
11. Sluzky, E. and Hesse, K., "Electrophoretic Preparation Phosphor Screen," *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2724-27(1989).
12. Mihailescu, M., Emandi, M., Vancea, V. and Murcu, M., "Electrophoretic Behavior of Ceramic Sanitary Ware Slips," *Interceram.*, **40**, 165-70(1991).
13. Chu, C. T. and Dunn, B., "Fabrication of $Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Superconducting Coatings by Electrophoretic Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 492-94(1989).
14. Lamb, V. A. and Salmon, H. I., "Electrophoretic Deposition of Barium Titanate," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **41**, 781-82(1962).
15. Fally, J., Lasne, C., Lazennec, Y., Cars, Le. and Margotin, P., "Study of Beta-alumina Electrolyte for Sodium-Sulfur Battery," *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1296-98(1973).