

## 미세구조 설계에 따른 이트리아 안정화 지르코니아의 전기적 성질 변화

김선재 · 김경호 · 오석진 · 강대갑 · 국일현

한국원자력연구소 정밀요업재료개발팀

(1993년 7월 5일 접수)

### Effect of Microstructural Design on the Electrical Properties of $Y_2O_3$ -Stabilized $ZrO_2$

S.J. Kim, K.H. Kim, S.J. Oh, T.K. Kang and I.H. Kuk

Ceramic Materials Development Team

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received July 5, 1993)

#### 요 약

테이프 캐스팅 방법으로 제작한 3Y-ZrO<sub>2</sub>와 8Y-ZrO<sub>2</sub>의 단층시편, 이 두층이 같은 수만큼 교대로 적층된 다층시편, 그리고 3Y-ZrO<sub>2</sub>와 8Y-ZrO<sub>2</sub> 분말이 균질하게 혼합된 혼합시편을 1500°C에서 2시간 동안 공기분위기로 소결하여 교류 임피던스 방법으로 전기적 성질을 측정하였다. 8Y-ZrO<sub>2</sub> 단층의 전체비저항에 대한 bulk의 기여도는 3Y-ZrO<sub>2</sub> 단층보다 크게 나타났고, 그 온도의존성 또한 크게 나타났다. 전극에 대해 직렬배열을 갖는 다층시편은 3Y-ZrO<sub>2</sub>와 8Y-ZrO<sub>2</sub>의 특성이 혼합되어 나타났으나 혼합시편과 전극에 대해 병렬배열을 갖는 다층시편의 특성은 주로 8Y-ZrO<sub>2</sub>의 것만 나타났다. 연료전지 작동온도에서 제일 높은 전기전도도를 갖는 시편은 전극에 대해 병렬배열을 갖는 것이었으나 전도도도 높으면서 기계적 강도도 우수할 것으로 예측되는 혼합시편의 미세조직이 실용화에 유리할 것으로 예측되었다.

#### ABSTRACT

Effects of microstructures on the electrical properties of  $ZrO_2$  based ceramics were analyzed by modeling layer arrangements and mixed phase structures. Single layers and alternating multilayers were made from 3 mol% and 8 mol%  $Y_2O_3$  doped  $ZrO_2$  powders, while mixed specimen was made by blending and compacting these raw powders. After sintering at 1500°C for 2 hr in air, AC impedance characteristics were measured. Contribution of bulk component to total resistivity and its temperature-dependence were larger in 8Y-ZrO<sub>2</sub> single layer than in 3Y-ZrO<sub>2</sub> single layer. The multilayered specimen connected in serial to electrodes showed partial characteristics of both 3Y-ZrO<sub>2</sub> and 8Y-ZrO<sub>2</sub> single layers. The multilayered specimen connected in parallel to electrodes and the mixed specimen exhibited characteristics mainly of 8Y-ZrO<sub>2</sub> single layer. The multilayered specimen connected in parallel to electrodes revealed the highest electrical conductivity near the operating temperature of solid oxide fuel cell. However, it is expected that the mixed specimen is appropriate for the applications because of its relatively high electrical conductivity with high strength expected.

#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지의 전해질 재료로 안정화 지르코니아(fully-stabilized  $ZrO_2$ , FSZ) 박판을 이용하고자 하는 연구가 널리 진행되고 있다<sup>1,2</sup>. 이 박판형 고체산화물 연료전지의 작동효율은 전해질 재료의 이온 전도도에

크게 좌우된다. 그러므로, 박판형 고체전해질이 같은 밀도와 같은 이온 전도도를 갖고 있을 때 그 전해질의 이온 전도능력을 향상시키기 위해서는 재료의 두께를 최대한 얇게 해야 한다. 전해질 지르코니아 박판을 제조하는 여러가지 공정 중에서 테이프 캐스팅(tape casting) 공정은 저가이면서 매우 유용한 공정으로 여러 연구자들에

의해 연구되고 있다<sup>2,3)</sup>. 그러나, 테이프 캐스팅 공정을 이용하여 높은 전도도를 갖고 있는 FSZ를 대면적의 박판으로 제조하는 것은 소결과 취급하는 과정에서 쉽게 깨어지기 때문에 매우 어려운 일이다<sup>4)</sup>. 한편, 부분안정화 지르코니아(partially-stabilized ZrO<sub>2</sub>, PSZ)는 높은 파괴강도와 유연성(flexibility)을 갖고 있는 것으로 보고되고 있다<sup>5)</sup>.

본 연구에서는 높은 파괴강도와 높은 이온 전도도를 갖는 재료를 개발하기 위하여 이온 전도도가 높은 FSZ와 기계물성이 우수한 PSZ가 서로 특별한 연결방법이 되도록 미세구조가 조절된 모델(model) 시편을 제작한 후, 조절된 미세구조를 갖도록 만든 모델 시편에 대한 전기적, 기계적 성질을 측정하여 높은 전도도와 우수한 기계적 성질을 갖는 전해질 재료의 개발에 대한 예측을 하고자 하였다. 본 연구에서는 연료전지 재료개발의 1 단계로서 먼저 조절된 미세구조를 갖는 모델에 대해 교류 임피던스(impedance)를 측정하여 전기적 성질을 조사하였다. 전해질의 미세구조를 조절하기 위하여 다음과 같은 세가지 모델링을 하였다. 첫번째와 두번째 모델은 테이프 캐스팅 방법으로 FSZ와 PSZ를 교대로 적층한 후 전극에 대하여 적층된 층(layer)들이 직렬 혹은 병렬연결이 되도록 한 것이고, 세번째 모델은 FSZ와 PSZ 분말을 혼합하여 원판 형태로 성형, 소결한 것이다.

## 2. 실험방법

먼저, 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 박판 제조방법에서 널리 알려져 있는 비수용성(non-aqueous)계를 채택하여 지르코니아 분말에 맞도록 슬러리를 제조하였다<sup>6)</sup>. 세라믹 원료로는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 3 mol%(TOSOH TZ3Y, Japan) 그리고 8 mol%(TOSOH TZ8Y, Japan) 첨가된 지르코니아 분말을 사용하였다. 3Y-ZrO<sub>2</sub>(3YZ)와 8Y-ZrO<sub>2</sub>(8YZ)를 써서 두종류의 슬러리를 제조한 후 점도를 조절하여 셀룰로오스 필름 위에 테이프 캐스팅하였다. 캐스팅 후, 셀룰로오스 필름에서 떼어낸 3YZ와 8YZ 테이프를 교대로 적층시키고 압력을 가하여 다층시편(multilayer)을 제작하였다. 같은 시편에서 3YZ와 8YZ의 층수가 똑같도록 하였다. 단층시편(single layer)과 다층시편들을 1500°C의 공기분위기에서 2시간 동안 소결하였다. 소결된 단층시편의 두께는 200~230 μm이었다.

한편, 3YZ와 8YZ상(phase)이 균질하게 섞인 혼합시편을 만들기 위해 무게비율로 1:1이 되게 3YZ와 8YZ 분말을 취해서 잘 혼합하여 섞은 다음, 이것을 원판 형태로 성형하여 박판과 마찬가지로 1500°C에서 2시간 동안

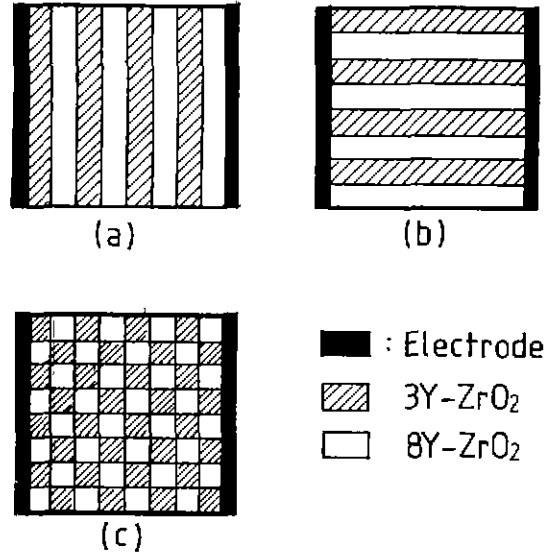


Fig. 1. Three modeled microstructures; (a) serial and (b) parallel connection to electrodes, and (c) mixed structure.

공기중에서 소결하였다.

소결된 시편에 대한 전기적 성질은 교류 임피던스 방법으로 공기중에서 측정하였다. 이때, 플라티늄 풀(platinum paste)(Tanaka Maseei, TR7901)을 시편의 양쪽에 바른 뒤 1000°C에서 30분간 열처리하여 전극으로 사용하였다. 3YZ와 8YZ를 교대로 적층시킨 다층시편에 전극을 형성시킬 때에는 전극에 대한 배열이 직렬 혹은 병렬이 되도록 하였다. 이렇게 만든 세가지 시편의 구조를 Fig. 1에 개념적으로 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

다결정 이온전도성 재료의 임피던스 복소평면(impedance plane)에 대한 전통적인 해석에 의하면, 가장 낮은 주파수 대에서 나타나는 반원 호(semi-circle arc)는 전극에서 이온의 이동장벽(blocking) 또는 공간전하 효과(space charge effect)에 의해서, 중간 주파수 대에서 관찰되는 두번째 반원 호는 주로 입계에 의한 저항성분에 의해서, 그리고 첫번째 반원 호는 가장 높은 주파수 대에서의 반원 호는 재료 자체의 벌크(bulk)(또는 격자, lattice)에 의한 저항 때문에 나타난다. 이, 각 저항성분의 값은 반원 호가 실수 축과 만남으로서 얻어지는 지름을 재어서 구할 수 있다. 또한, 이온전도성 재료를 가열하면 이온의 이동이 활발해지며 연료전지의 작동온도인 1000°C

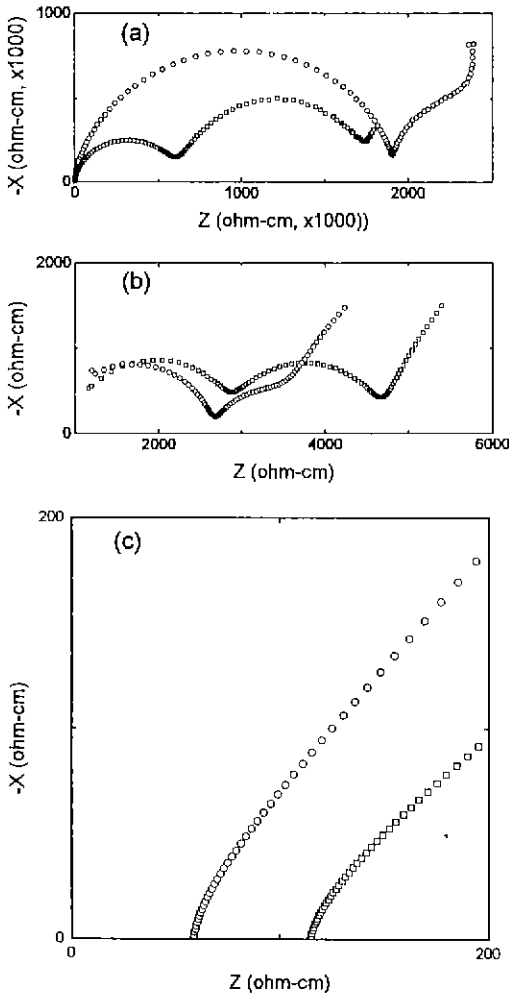


Fig. 2. Impedance spectra for 3YZ (□) and 8YZ (○) single layers measured at (a) 250°C, (b) 450°C, and (c) 750°C in air.

부근에서는 벌크와 입계 특성이 사라져서 저항성분의 구분이 없는 특성을 나타내게 된다고 알려져 있다<sup>7)</sup>.

1500°C의 공기분위기에서 2시간 동안 소결하여 얻은 3YZ와 8YZ 단층시편에 대하여 250, 450, 750°C에서 측정된 임피던스 스펙트럼(impedance spectrum)을 Fig. 2에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 전체 비저항(total resistivity)을 구성하는 저항성분들은 그 크기가 작아지고 있다. 3YZ의 벌크 저항을 나타내는 첫번째 반원 호는 온도가 올라갈수록 그 크기가 작아지지만, 저온에서는 입계보다 전체 비저항에 대한 기여도가 오히려 작은 것으로 나타나 있다. 3YZ와는 반대로 8YZ의 벌크에 의한 저항성분은 450°C 이하에서는 전체 비저항의 큰 부분을

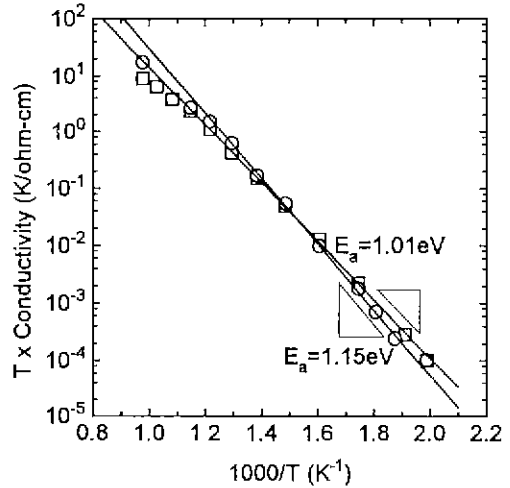
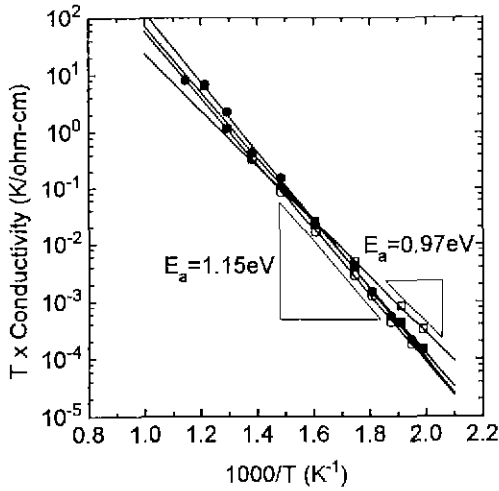


Fig. 3. Arrhenius plots for total conductivities of 3YZ (□) and 8YZ (○) single layers.

차지하고 있는 반면에, 입계에 의한 특성은 매우 억압된 곡선(depressed curve)으로 나타나 있다. 750°C에서는 두 시편 모두 벌크와 입계에 의한 저항 특성이 관찰되지 않고 있으며, 전체 비저항은 8YZ 단층이 3YZ보다 1/2배 정도 작음을 알 수 있다. 한편, 두 시편은 기공(pore)이 거의 없는 미세구조를 보여주었고, 8YZ 단층시편의 입자(grain)(5~6 μm)가 3YZ 입자(약 0.5 μm)보다 대략 10배 정도 크게 성장하였음을 관찰하였다. 따라서, 각 단층시편의 전체 비저항에서 벌크와 입계에 의한 저항의 기여도가 차이 나는 것은 입계가 차지하는 부피분율의 차이 때문이라고 생각된다.

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 지르코니아는 첨가제인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 생성되는 공공농도의 증가에 의해 높은 산소이온 전도도를 나타낸다고 알려져 있다. 그런데, Fig. 2로부터, 첨가 양이온(Y<sup>3+</sup>)의 농도가 더 많고, 입자 크기가 더 큰 8YZ 단층의 벌크 비저항이 450°C 이하의 측정온도에서 3YZ보다 크게 나타나는데 특히, 250°C에서 8YZ의 벌크 비저항은 3YZ의 전체 비저항과 비슷한 값을 보이고 있다. 이 온도 범위에서 PSZ의 벌크 비저항이 FSZ의 값보다 낮은 것은 Badwal 등<sup>8)</sup>이 보고한 결과와 잘 일치하고 있다. 이것은 다른 연구자들<sup>9)</sup>이 보고한 바와 같이 낮은 온도에서는 첨가 양이온과 산소공공의 결합에 따라 하전입자의 농도가 줄어들기 때문에 8YZ의 전체 비저항이 오히려 높아진 것으로 생각된다.

Fig. 3은 3YZ와 8YZ의 단층에 대한 임피던스 스펙트럼에서 구한 전도도를 온도의 역수로 나타낸 것이다. 두 시편 모두 Arrhenius 관계식

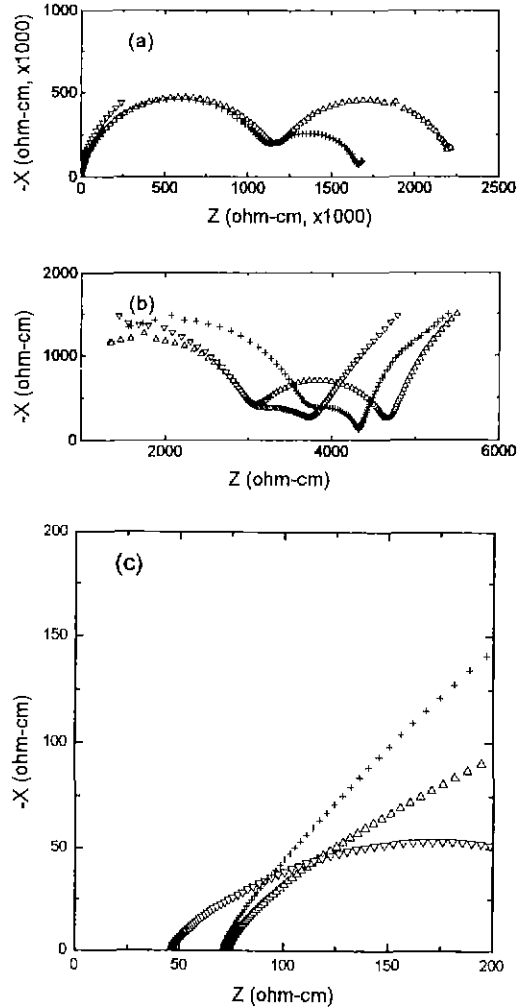


**Fig. 4.** Arrhenius plots for bulk and grain boundary conductivities of 3YZ and 8YZ single plates; 3YZ: bulk (□) and grain boundary (■), 8YZ: bulk (○) and grain boundary (●).

$$\sigma T \propto \exp(-E_a/kT)$$

을 만족하는 직선을 보이고 있으므로 열적으로 활성화된 이온 전도도 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 여기에서  $\rho$ 는 비저항,  $T$ 는 온도,  $k$ 는 볼츠만 상수, 그리고  $E_a$ 는 이온의 이동(migration)에 대한 열적 활성화에너지를 나타낸다. 8YZ 단층시편의 이온전도에 대한 활성화에너지가 3YZ보다 큰 값을 보이고 있다. 500°C 이상에서 온도가 올라감에 따라 두 시편 모두 활성화에너지가 변하는 전이영역을 가지고 있다. 이 전이영역은 주로  $Y^{3+}$ 와 산소공공의 분리(dissociation)에 의한 것으로 보고되고 있다<sup>7,9</sup>. 벌크와 입계에 대한 전기전도도와 온도의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 3YZ와 8YZ 단층의 벌크 성분에 대해서만 활성화에너지가 크게 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 따라서, 3YZ와 8YZ 단층의 활성화에너지의 차이는 Fig. 4에 보인 것처럼 입계보다는 벌크에 의해 좌우된다는 것을 알 수 있다.

3YZ와 8YZ를 교대로 적층시킨 다층시편들과 3YZ와 8YZ 분말을 균질하게 혼합한 혼합시편의 전기적 특성을 자세히 조사하기 위해 단층시편과 마찬가지로 임피던스 특성을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 이때, 다층시편의 미세구조는 단층시편과 마찬가지로 기공이 거의 없었으나, 3YZ와 8YZ 분말을 혼합하여 소결한 혼합(mixed) 시편에는 기공이 조금 관찰되었다. 온도가 올라감에 따라 벌크와 입계에 의한 저항성분들이 점차로 감소하고 있



**Fig. 5.** Impedance spectra for multilayered-serial (▲) and parallel (▽) connections to electrodes and for mixed specimen (+) measured at (a) 250°C, (b) 450°C, and (c) 750°C in air.

음을 알 수 있다. 250°C에서 병렬연결을 갖는 시편은 상대적으로 높은 저항 때문에 그 특성을 제대로 얻을 수가 없었으나, 450°C 이하에서는 모두 8YZ 단층처럼 전체 전도도에 대한 벌크의 기여도가 크게 나타나 있는 것을 볼 수 있다. 이 중에서 혼합 시편의 임피던스 곡선 특성은 비저항의 차이는 있지만 병렬연결을 갖는 시편의 특성과 거의 비슷하게 나타나 있는 것을 볼 수 있다. 750°C에서는 모든 시편이 단층과 마찬가지로 벌크와 입계에 대한 특성 반원 호가 관찰되지 않고 있으나 병렬연결을 갖는 시편이 제일 낮은 전체 비저항을 보이고 있다.

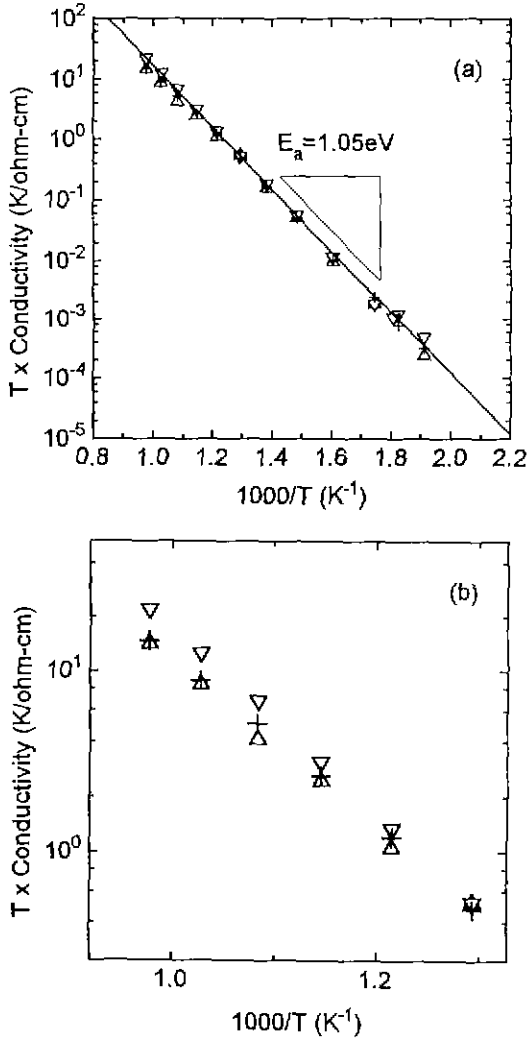


Fig. 6. Arrhenius plots of total conductivities for multi-layered-serial ( $\Delta$ ) and parallel ( $\nabla$ ) connections to electrodes and for mixed specimen (+) (a) overall temperature and (b) high temperature.

Fig. 6은 다층시편과 혼합시편에 대한 임피던스 스펙트럼으로부터 구한 전체 전도도를 온도의 역수로서 나타낸 것이다. Fig. 6(a)는 모든 측정온도 구간에 대해 나타낸 것이고, Fig. 6(b)는 연료전지의 특성에 크게 영향을 미치는 구간을 확대하여 나타낸 것이다. 모두 열적으로 활성화하는 이온 전도 특성을 보이고 있다. 전극에 대한 연결방법에 관계없이 Arrhenius 관계식으로부터 구한 각 시편의 활성화 에너지는 500°C 이하에서는 약 1.05 eV로 거의 같은 값을 보이고 있다. 벌크와 입계 전도의 활성화 에너지 또한 시편에 관계없이 거의 똑같은 값을 나타

Table 1. Measured and Calculated Conductivities of Single and Multilayered- and Mixed Specimens at 750°C

Samples		Conductivity (1/ohm-cm, $\times 10^{-2}$ ) at 750°C
Single-3YZ		0.88
Single-8YZ		1.72
Serial	measured	1.38
	calculated	1.13
Parallel	measured	2.14
	calculated	1.25
Mixed		1.43

내었다(벌크 : 1.02~1.03 eV, 입계 : 1.15~1.16 eV). 고온에서는 병렬배열 시편만 모든 측정온도 구간에서 하나의 활성화에너지를 가지고 있고, 다른 시편은 모두 고온 영역에서 활성화에너지가 변하는 전이 영역을 보이고 있다. 병렬배열 시편이 하나의 활성화에너지를 갖는 것은 아마도 새로운 전도 길(path)이 형성되었기 때문인 것 같다.

Table 1은 750°C에서 측정된 각 시편들의 전도도, 그리고 단층의 전도도와 다층에서의 각 층의 두께 값으로부터 산술적으로 계산한 다층시편의 전도도를 비교하여 나타낸 것이다. 이때, 산술적인 계산을 위하여 두 층이 전극에 대해 물리적으로만 직렬, 병렬배열이 되어 있다고 가정하였다. 다층과 혼합 시편의 전도도가 산술적으로 계산한 값보다 모두 다 높게 측정되었다. 이것은 소결 중에 3YZ와 8YZ상 사이에서 계면반응이 있었기 때문으로 생각한다. 병렬시편이 제일 높은 전도도를 보였고, 미세구조에 기공이 관찰된 혼합시편의 전도도는 직렬시편보다 높게 나타났다. 따라서, 미세구조를 조절한 이 연구에서의 시편 중에서 연료전지의 전해질 재료로 사용하기에 가장 적당한 재료는 고온에서 전도도가 가장 높은 병렬시편이고 그 다음으로 8YZ 단층시편이다. 혼합시편의 전도도는 3YZ와 직렬시편보다는 높게 나타났다. 한편, 혼합시편은 직렬과 병렬을 갖는 시편보다 많은 기공을 함유하고 있음에도 불구하고 직렬을 갖는 시편보다 오히려 전도도가 높았으므로 혼합시편의 미세구조를 향상시켜 기공을 제거하면 그 전도도가 더 증가될 수 있을 것이다. 또한, 이 혼합시편에는 3YZ가 포함되어 있으므로 8YZ 단층보다 기계적 강도가 우수할 것으로 예상된다.

그런데, 전극에 대하여 병렬을 갖는 구조는 전기전도도는 높으나 박판형태로 제조하기에는 현실적으로는 어

렵고, 8YZ 단층시편은 기계적 성질이 취약하여 대면적의 제조가 어렵다<sup>4)</sup>. 따라서, 대면적의 박판으로 제조하기에 어려움이 없으며 병렬배열을 갖는 시편보다는 전도도가 못하지만 전도도가 상대적으로 우수하면서 기계적 성질 또한 우수한 것으로 예상되는 혼합시편이 연료전지 재료로 유망하다고 판단된다. 전기 전도도도 높고 기계적 성질이 우수한 재료를 개발하는 다음 단계로서 이와같은 전기적 특성을 바탕으로 기계적 성질에 대한 연구가 계속되어야 될 것이다.

#### 4. 결 론

테이프 캐스팅 방법으로 제작한 3Y-ZrO<sub>2</sub>, 8Y-ZrO<sub>2</sub> 단층시편, 이 두 단층이 같은 수만큼 교대로 적층된 다층시편, 그리고 3YZ와 8YZ 분말이 균질하게 혼합된 혼합시편을 1500°C, 공기분위기에서 2시간 동안 소결한 후 각 시편들에 대하여 교류 임피던스 특성을 측정하였다.

1. 8Y-ZrO<sub>2</sub> 단층의 전체 비저항에 대한 벌크의 기여도는 큰 입자와 많은 Y3% 양에도 불구하고 Y<sup>3+</sup>와 산소공공의 결합때문에 3Y-ZrO<sub>2</sub> 단층보다 크게 나타났고, 그 온도의존성 또한 크게 나타났다.

2. 전극에 대하여 직렬배열을 갖는 시편은 3Y-ZrO<sub>2</sub>와 8Y-ZrO<sub>2</sub>의 특성이 혼합되어 나타났으나, 혼합시편과 전극에 대하여 병렬을 갖는 시편의 임피던스 곡선 특성은 주로 8Y-ZrO<sub>2</sub> 특성만 나타났다. 그러나, 병렬배열을 갖는 시편만은 하나의 활성화에너지를 보였고, 다른 시편들은 500°C 이상에서 활성화에너지가 변하는 전이영역을 나타내었다.

3. 연료전지의 작동온도 부근에서 제일 높은 전도도를 가질 수 있는 3Y-ZrO<sub>2</sub>와 8Y-ZrO<sub>2</sub>상의 연결방법은 전극에 대해 병렬을 갖도록 하는 것이다. 하지만 이러한 구조는

현실적으로 제조하기 어렵기 때문에, 전도도가 비교적 높으면서 제조하기도 쉬운 혼합시편이 오히려 연료전지 재료로서 유망하다고 사료된다.

#### REFERENCES

1. J. Schoonman, J.P. Dekker, and J.W. Broers, "Electrochemical Vapor Deposition of Stabilized Zirconia and Interconnection Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **46**, 299-308 (1991).
2. M. Mori and C. Asakawa, "Solid Oxide Fuel Cells," CRIEPI-R-EW90002. Japan (1990).
3. S.V. Phillips and A.K. Datta, "Ceramic Tape Casting for Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Production," Conf. on Ceramics in Energy Applications, Session 3B, p. 183-194 (1990).
4. M. Dokiya, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, and I. Anzal, "Wet process for planar SOFC," Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFC, p. 127-134 (1991).
5. K. Kobayashi, H. Kawajima, and T. Masaki, "Character of Grain Boundary in Ceramic Ionic Conducts using AC Electrical Technique," *J Silicate Industry*, **9-10**, 127-132 (1985).
6. D.J. Shanefield and R.E. Mistler, "The Manufacture of Fine-grained Alumina Substrates for Thin Films," *West. Elect. Eng.* **15**, 26-31 (1971).
7. D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith, and A.S. Nowick, "Oxygen-ion Conductivity and Defect Interactions in Yttria-doped Ceria," *Solid State Ionics*, **2**, 95-105 (1981).
8. S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi and R.H.J. Hannink, "Relationship between Phase Stability and Conductivity of Yttria Tetragonal Zirconia," *Solid State Ionics*, **40/41**, 882-885 (1990).
9. J.A. Kilner and R.J. Brook, "Effect of Grain Boundary on the Conductivity of High Purity ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic," *Solid State Ionics*, **6**, 159-170 (1982).