Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 8, No. 1 (1998) 145-150

Al_2O_3가 TZ-8YS SOFC 전해질의 기계적 강도 및 미세구조에 미치는 영향

배동식, 이준성*, 최성철*, 한경섭
한국과학기술연구원 세라믹스연구부, 서울, 136-791
*한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

The effect of Al_2O_3 on mechanical strength and microstructure of TZ-8YS solid oxide fuel cell electrolyte

Dong-Sik Bae, June-Sung Lee*, Sung-Churl Choi* and Kyong-Sup Han
Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
**Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

요 약 8 mol%의 이트리아 안정화 지르코니아에 알루미나를 첨가하여 복합체를 제조하고 이때 알루미나 함량에 따른 전기 및 기계적 성질을 조사하였다. 3-점 곡강도와 파괴강도 값은 알루미나 함량이 20 wt% 까지 증가하였고, 복합체의 평균입자크기는 알루미나 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 5 wt%의 알루미나를 첨가하여 1600℃, 2 시간 유지하여 제조한 복합체의 3점 곡강도는 310 MPa, 이때 파괴강도는 7.8 MPa · $m^{1/2}$이였다. 복합체의 전기 전도도 값은 알루미나 첨가량이 10 wt% 까지는 약간 증가하다가 그 이후로는 감소하였다. 알루미나 5 wt% 첨가하여 1600℃, 2 시간 소결한 복합체의 전기 전도도는 0.4 S/cm이였다.

Abstract The electrical and mechanical properties of the 8 mol% yittria-stabilized zirconia and alumina composites have been examined as a function of the alumina content. The 3-ponit bending strength and fracture toughness of the composites increased with increasing alumina content up to 20 wt%. The average grain size of the composites decreased with increasing alumina content up to 20 wt%. The composite with 5 wt% Al_2O_3 showed a 3-point bending strength of 310 MPa and fracture toughness about 7.8 MPa · $m^{1/2}$. The elec-

trical conductivity of the composites at 1000℃ increased slightly with increasing alumina content up to 10 wt% and decreased monotonically with alumina content. The conductivity of the TZ-8YS with 5 wt% alumina was 0.4 S/cm at 1000℃.

1. 서 론

고체 산화물 연료 전지는 연료가스와 산화가스의 화학적 에너지를 중간단계를 거치지 않고 바로 전기적 에너지로 변환시키는 장치이다. 고체연료전지에 관한 여러 가지 배열이 제안되어왔지만 평판 형태의 전해질이 가장 높은 전력 밀도를 가질 것으로 기대되고 있다[1]. 평판형 연료전지 제조의 여러 가지 문제 중에서 전해질을 적층할 때 높은 기계적응력이 부과되기 때문에 전해질의 기계적 강도가 높아야 한다.

8 mol%의 이트리아 안정화 지르코니아는 고체연료전지의 전해질 물질로 널리 사용되는데 이것은 낮은 전자전도와 높은 이온전도 및 고온의 산화 혹은 환원분위기에서 뛰어난 화학적 안정성을 가지고 있기 때문이다. 이와 더불어, 고효율의 수송능력을 가지는 자체지지 평판형 고체연료전지에서 요구되는 전해질의 성질은 1) 강도와 경도, 2) 우수한 열전도성, 그리고 3) 다른 구성인자와 비슷한 열팽창계수 때문이다.

3 mol% 이트리아 안정화 지르코니아는 상온에서 높은 꺽임 강도를 나타내고, 1000℃에서의 전기 전도도는 6.5×10^{-2} S/cm로 나타났다[2,3]. 이때 이트리아 안정화 지르코니아는 온도가 증가함에 따라 강도 값이 감소하였다. 순수한 Y-TZP에 알루미나를 첨가하면 고온강도 값은 증가하는데 이것은 온도의 증가에 따른 강도 감소가 지르코니아에 비하여 알루미나가 적기 때문이다. 반면 알루미나 첨가에 따라서 전기 전도도는 감소하게된다. 3Y-TZP에 20 wt% 알루미나가 첨가된 경우 1000℃에서 전기 전도도가 4.5×10^{-2} S/cm이고, 이 값은 고성능 고체연료의 전해질로 사용하기에는 약간 낮은 값이다[4]. YSZ에 적은 양의 알루미나 첨가에 따른 미세구조와 저항성에 관한 연구논문은 이미 발표되었다. 알루미나 첨가가 이트리아 안정화 지르코니아의 치밀화에 미치는 효과에 관한 연구가 발표되었다[5,6]. 알루미나 첨가된 이트리아 안정화 지르코니아 복합체의 기계적 및 전기적 성질에 관한 연구로서는 20 wt% 알루미나가 첨가된 이트리아 안정화 지르코니아는 기계적 강도가 50 % 증가하였고, 전기적 전도도는 25 % 감소한다는 보고가 있었다[7].

TZ-8YS는 고체 전해질로 유망한데 이것은 적절한 산소이온 전도도와 산화 및 환원분위기에서 안정성 등이 우수한 특성을 가지고 있다. 그러나 산소이온 전도도의 기여를 높일 수 있는 얇고 넓은 면적의 박판을 제조하기 위해서는 기계적 강도가 충분치 못하다는 단점을 보이고 있다.

따라서 본 연구에서는 8 mol%의 이트리아가 첨가된 안정화 지르코니아에 알루미나를 첨가하여 복합체의 알루미나 첨가량에 따른 미세구조, 기계적 및 전기적 성질을 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

출발원료로 사용한 8 mol%의 이트리아

안정화 지르코니아는 일본 Toso Chem. 제품으로서 평균입자 크기가 약 0.25 μm이다. 알루미나 분말은 일본 Sumitomo Chem. 에서 생산되는 AKP-30(평균입자크기; 0.23 μm)을 사용하였다. 조성비에 따라 원료를 칭량하여 폴리에틸렌 용기에 지르코니아 볼과 함께 넣고 용매로서 물과 isopropanol (99.9 %)을 첨가하여 4 시간 볼 밀에서 혼합하였다. 건조는 dry oven에서 105℃로 12 시간 유지하였다. 건조된 분말을 알루미나 유발에서 기계적인 혼합을 실행한 후 12×25 mm^2 몰드를 사용하여 15 kN, 30 kN으로 일축 가압 성형과 40000 psi로 정수압성형을 병행하여 제조하였다. 성형된 시편을 공기 중에서 1600℃, 2시간 유지하여 제조하였다. 시편의 결정 상 분석은 X 선 회절분석기(PW 1825/00, Phillips사)를 사용하였고, 미세구조 분석은 SEM(Hitachi S-4200)을 사용하였다. 3점 상온 꺽임 강도 측정은 만능시험기(1127, Instron)로 측정하였고, 파괴강도는 Vickers 경도계(1900-2000, Buehler 사)를 사용하여 압침 법으로 측정하였다. 전기적 물성은 Impedance Analyzer (HP 4172A)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

8 mol% 이트리아 안정화 지르코니아와 알루미나를 첨가한 복합체의 치밀화 조건은 소결온도는 1600℃, 1 시간 이상 유지하는 것이 열린 기공이 없는 치밀한 소결 체를 얻을 수 있었다. 알루미나 첨가량과 소결밀도의 관계는 Fig. 1과 같다. TZ-8YS에 알루미나 첨가량이 증가하면 전체적으로 밀도가 단계적으로 감소하는데 이것은 8 mol% 안정화 지르코니아의 밀도가 6 g/cm^3이고, 알루미나 밀도가 4 g/cm^3이기 때문이다. 혼합할 때 용매로서 물을 사용한 경우보다 이소프로판올을 사용한 경우가 높은 밀도를 얻었다.

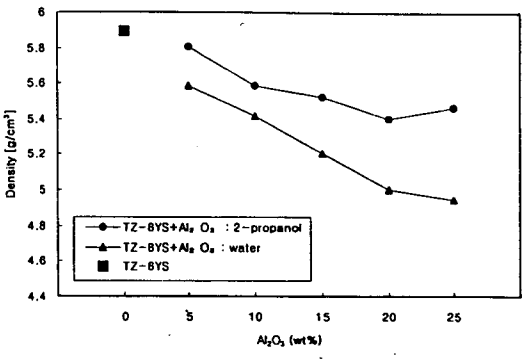

Fig. 1. Effect of Al_2O_3 addition on the sintered density of TZ-8YS at 1600℃ for 2 h.

Fig. 2는 TZ-8YS에 알루미나를 첨가하여 1600℃, 2 시간 유지하여 제조한 미세구조 사진이다. 첨가한 알루미나가 잘 분산되어

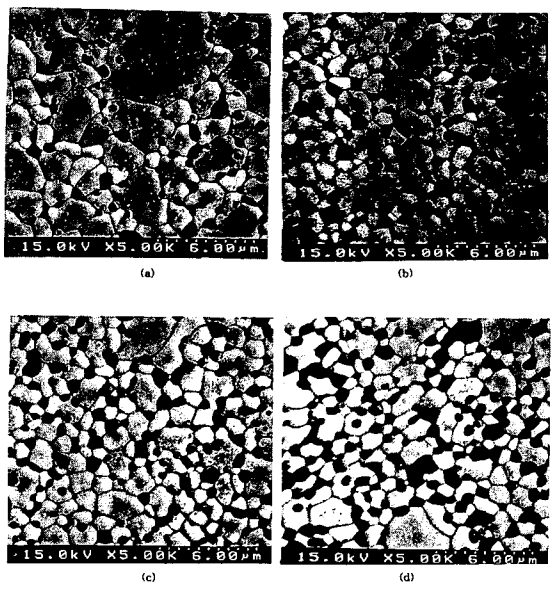

Fig. 2. Scanning electron micrographs of TZ-8YS composite with a) 10 wt% Al_2O_3, b) 15 wt% Al_2O_3, c) 20 wt% Al_2O_3, and d) 25 wt% Al_2O_3.

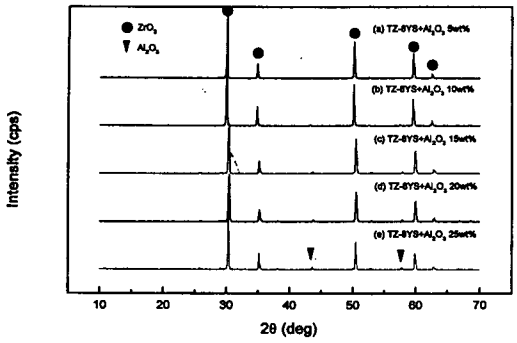

Fig. 3. XRD of TZ-8YS and Al_2O_3 composite sintered at 1600℃ for 2 h.

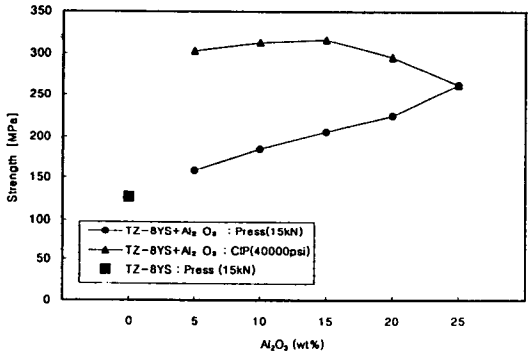

Fig. 4. Composition dependence of the 3-point bending strength of the TZ-8YS and Al_2O_3 composite at room temperature.

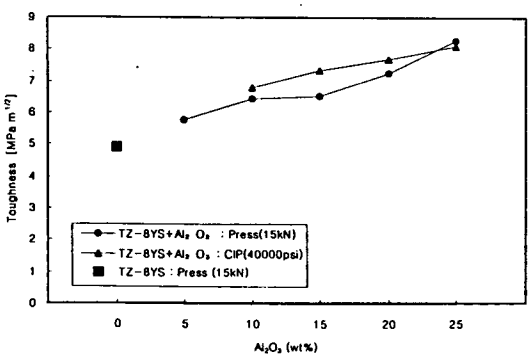

Fig. 5. Fracture toughness of alumina addition TZ-8YS composite sintered at 1600℃ for 2 h.

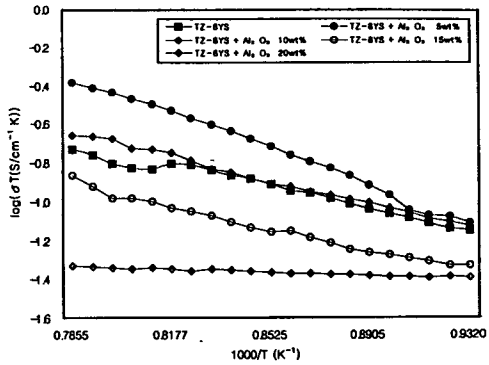

Fig. 6. Electrical conductivity of TZ-8YS and Al_2O_3 composite sintered at 1600℃ for 2 h.

있고, 입계 내 보다는 입계 경계에 위치하고 있다. 복합체에 알루미나가 첨가됨에 따라 평균입자크기가 감소한다는 보고가 있었다 [8]. Miyayama et al.[6]은 알루미나 함량이 0.6 mol%까지는 평균입자크기가 증가하다가 1.0 mol%가 넘어가면 감소한다는 것을 발견하였다. 평균 선 접점 법으로 평균입자크기를 측정한 결과 알루미나 첨가량이 10 wt% 인 경우 1.8 μm 이고, 25 wt% 인 경우는 약 0.7 μm으로 감소하였다. 알루미나 첨가량이 증가함에 따라 평균입자크기가 감소하는 현상은 알루미나가 입계 경계에서 입자성장을 억제하는 기구로 이해할 수 있다.

Fig. 3은 TZ-8YS에 알루미나를 첨가한 복합체의 X-선 회절결과이다. TZ-8YS와 Al_2O_3의 복합산화물 특성은 나타나지 않고, TZ-8YS 와 Al_2O_3로 존재하는 것으로 나타났다.

알루미나 첨가량에 따른 강도와의 관계는 Fig. 4와 같다. 상온에서 측정한 3-점 꺽임 강도 값은 알루미나 함량이 증가함에 따라 증가한다. 이와 비슷한 결과가 Esper et al. [7,9] 등에 의해 보고되었다. 이러한 알루미

나의 첨가에 따른 3-점 꺾임 강도의 증가는 지르코니아와 알루미나의 격자의 뒤틀림과 평균입자크기의 감소로 설명된다. 격자의 뒤틀림의 증가는 보고된 결과이고[7], 평균입자의 감소는 미세구조관찰에서 나타났다. 복합체의 강도는 성형방법에 따라서 크게 차이를 보이고 있다. 알루미나 첨가량이 20 wt% 까지는 정수압 성형한 경우가 일축가압 성형하여 얻은 시편보다 약 50 % 이상 높은 강도 값을 나타내었다. TZ-8YS를 일축 가압하여 1600℃, 2 시간 소결 하여 제조한 시편의 3-점 꺾임 강도는 140 MPa이고, 여기에 5 wt% 알루미나를 첨가하여 정수압 성형하여 1600℃, 2 시간 유지하여 제조한 경우에는 310 MPa로 증가하였다. 알루미나의 첨가로 인한 기계적 강도의 증가는 알루미나 입자분포 상태 보다는 알루미나 입자가 TZ-8YS의 격자 변형 유도 때문으로 알려져 있다[9].

TZ-8YS에 알루미나 첨가에 따른 파괴강도와 관계는 Fig. 5와 같이 나타났다. TZ-8YS에 알루미나를 첨가하면 파괴 강도 값이 점차적으로 증가하였다. 이것은 알루미나가 첨가되어 입계 사이에 있는 알루미나로 인한 잔류 압축 응력 때문에 균열 편향 현상 때문이다[11].

TZ-8YS와 알루미나 복합체가 고체연료전지의 전해질로 적용하기 위해서는 좋은 전기적인 전도성을 가져야한다. Fig. 6은 TZ-8YS와 알루미나 복합체의 온도에 따른 전기전도도를 나타낸 것이다. 1000℃에서 알루미나 함량이 10 wt%까지는 약간 증가하다가 다시 감소하였다. 1000℃에서 가장 높은 전기전도도는 알루미나가 5 wt% 일 때 0.4 S /cm 이였다. Verkerk[5]는 약간의 알루미나 첨가가 부피와 입계 경계의 전기 전도도를 향상시키는 것으로 보고하였다. 입계 경계에 불순물로 존재하는 SiO_2가 전기전도도에 나쁜 영향을 준다는 것은 잘 알려져 있고, 첨가된 알루미나가 실리카를 입계 경계에서 제거하기 때문에 전기 전도도를 증가한다고 보고하고 있다[10]. TZ-8YS와 알루미나 복합체에서 알루미나 함량이 10 wt%를 넘어가면 전도도가 감소하는 이유는 다음기구로 설명된다. Bruggeman 모델[12]에 따르면 전도성이 좋은 상과 부도체 입자가 혼합되어 있는 복합체의 전기 전도도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\delta = \delta_c (1-i)^{3/2}$$

여기서 δ는 복합체의 전기적 전도성, δ_c는 전도상의 전기적 전도성, i 는 부도상의 부피분율을 나타낸다. 전기전도성이 낮은 알루미나의 부피분율이 많은 경우 전기전도도가 감소하게 된다. 따라서 TZ-8YS에 알루미나를 첨가한 복합체는 알루미나 첨가량이 10 wt %를 넘어가면 전기전도도가 감소하였다.

4. 결 론

고체연료전지의 전해질로 사용하기 위하여 8 mol% 이트리아 안정화 지르코니아에 알루미나를 첨가하여 복합체를 제조하고 물성을 조사하였다. 용매로서는 이소프로판올을 사용한 경우가 잘 분산되었으며, 치밀한 소결 체를 얻을 수 있었다. 성형 방법으로서 정수압성형을 한 경우가 3-점 곡 강도 값이 높고, 기공이 없는 치밀한 소결 체가 제조되었다. 알루미나 함량에 상관없이 거의 이론밀도가 얻어지는 적정한 소결 조건은 1600℃, 2 시간이였다. 알루미나의 함량이 증가할 수록 3-점 곡 강도 값은 증가하였고, 평

균입자크기는 감소하였다. 전기 전도도는 알루미나 함량이 10 wt%까지는 거의 비슷하다가 첨가량이 증가하면 감소하였다. 알루미나 5 wt%를 첨가한 TZ-8YS 복합체를 정수압 성형하여 1600℃, 2 시간 소결한 시편의 상온강도는 310 MPa이고, 전기 전도도는 0.4 S/cm로서 고체전해질로 사용이 가능한 범위로 사려된다.

References

[1] B.C.H. Steele, ed., in: Ceramic Electrochemical Reactors (Ceramionics, 1987).

[2] T.K. Gupta, F.F. Lange and J.H. Bechtold, J. Mater. Sci. 13 (1978) 1464.

[3] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and K. Kohno, J. Mater. Sci. 25 (1990) 2805.

[4] O. Yamamoto, T. Kawahara, K. Kohno, Y. Takeda and N. Imanishi, in: Solid State Materials, eds. S. Radhakrishna and A. Dand (Narosa, New Delhi, 1991) p. 366.

[5] M.J. Verke rk, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraat, J. Mater. Sci. 17 (1982) 3113.

[6] M. Miyayama, H. Yanagida and A. Asada, J. Am. Ceram. Soc. Bull. 64 (1985) 660.

[7] F.J. Esper, K.H. Friese and H. Geier, in: Science and Technology of Zirconia, eds. N. Claussen, M. Ruhle and A.H. Heuer (American Ceramic Society, Columbs, OH, 1984) p. 528.

[8] K.C. Radford and R.J. Bratton, J. Mat. Sci. 14 (1979) 59.

[9] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda and T. Kawahara, Solid State Ionics 74 (1994) 157.

[10] M. Kleitz, H. Bernard, E. Fernandez and E. Shouker, Adv. Ceram. 3 (1981) 310.

[11] K. Oe, K. Kikkawa, A. Kishimoto, Y. Nakamura and H. Yanagida, Solid State Ionics 91 (1996) 131.

[12] D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. 24 (1935) 636.