

전착법에 의한 다공성 NiO-YSZ 기판위에 SOFC용 전해질 박막제조(I)

김상우 · 이병호 · 손용배 · 송휴섭
한국과학기술연구원 세라믹공정센터
(1999년 1월 22일 접수)

Preparation of Electrolyte Thin Film on NiO-YSZ Porous Substrate for Solid Oxide Fuel Cells by Electrophoretic Deposition(I)

Sang Woo Kim, Byong Ho Lee, Yong Bai Son and Hue Sup Song
Ceramic Processing Research Center, KIST, Hawalgok-Dong, Seoul 136-791, Korea
(Received January 22, 1999)

초 록

전착법(Electrophoretic Deposition: EPD)으로 음극지지형 고체산화물 연료전지(SOFC)에 적용하기 위한 지르코니아 전해질 박막을 제조하였다. 정전류와 정전압의 조건을 달리하여 전착법으로 제조한 지르코니아 전해질 박막의 키네틱스와 표면조도, 미세구조 등의 특성을 연구하였다. 전착시 막의 무게변화곡선은 시간에 따라 형성된 막의 무게가 포화치를 이루는 정전압의 경우 수평된 Zhang 식과 일치한 반면, 시간에 따라 막무게가 계속 증가하는 정전류의 경우 Dihyperbola 함수와 잘 일치하였다. 전착시간이 10초로 짧으면 정전류와 정전압조건에서 제조한 막의 무게, 미세구조는 큰 차이를 보이지 않으나, 막의 표면은 정전류를 인가한 경우가 거칠기가 적었다. 두조건 모두 인가 전기장이 낮고 장시간 막형성시에는 막 흘러내림, 균열의 결함이 발생하지만, 정전류 인가시 막흘러내림이 적었다. 정전류 0.035 mA/cm^2 을 10초간 인가한 경우 SOFC에 적합한 $10 \mu\text{m}$ 이하의 지르코니아 박막을 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

Yttria-stabilized zirconia(YSZ) thin film for an anode support type solid oxide fuel cell(SOFC) was prepared by electrophoretic deposition(EPD). Kinetic model and properties of electrolyte film obtained by EPD on porous NiO-YSZ substrate were investigated. In the constant current mode, the deposited weight increased with time and the curve was well-fitted by Dihyperbola type function. In constant voltage mode, the deposited weight saturated with time, and the curve was fitted by the modified Zhang's equation. There was little difference in the weight and microstructure of films between constant current and constant voltage conditions in short time(under 30 s), but the surface of deposited film at constant current condition was more smooth than that at constant voltage condition. Although zirconia films, obtained under either conditions at low electric field for long time processing, contained defects such as sagging and crack, sagging of film at constant voltage condition was more severe than for constant current condition. YSZ thin film with uniform thickness of less than $10 \mu\text{m}$ by EPD was formed at constant current, 0.035 mA/cm^2 for 10 s.

Key words : SOFC, EPD, Constant current mode, Constant voltage mode, YSZ, Kinetic model

1. 서 론

최근 전자분야를 중심으로 작고, 경량이며 고성능화 제품의 추세에 따라 이들 제품에 사용되는 세라믹 부품에서도 소형화 및 고기능성을 달성하기 위해 물리·화학·전기적 방법에 의하여 산화물 박막을 입히는 연구가 진행되어지고 있다.¹⁻¹⁸⁾ 음극지지형 SOFC용 단전지¹⁹⁾의 전해질 박막을 제조하기 위하여 EVD(electrical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition) 등 다양한 방법에 의하여 다공성 기판위에 가스누출이 없는 치밀한 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia; YSZ) 박막

을 제조하는 방법이 연구되어 있으나¹⁻⁴⁾ 제조비용이 비싸며 대량생산에 적합하지 못하는 등의 문제가 발생하였다. 반면에 전착법은 일정한 농도에서 물이나 에탄올 등 적합한 용매에 입자들의 분산에 의해서 전기 화학적인 방법에 의해 특정 기판위에 증착시키는 방법으로 복잡한 형상 및 넓은 면적에 대하여 균일하게 코팅되며, 코팅시간이 짧고, 기공이 없어서 내화학성 및 내마모성이 우수한 것으로 보고 되어있다. 또한 인가된 전압과 전류의 변화에 의하여 두께 제어가 가능하며 제조비용이 저렴하며 대량생산에 용이하다는 등의 장점을 가지고 있다.⁵⁻¹⁸⁾ 다공성 기판위에 전착법에 의해 박막을 제조하는데 있

어서 막 무게변화의 키네틱스(kinetics)는 아직 연구가 미진한 상태이나 일반적으로 Sussman 및 Ward 모델과 Zhang 모델의 두모델이 제시되어 있다.¹⁵⁻¹⁹ 이들 두 모델 모두 전착하는 동안 농도변화가 없는 것으로 가정하고 유도한 것이다. 이들 키네틱스 모델을 사용하여 전착법에 있어 전착된 무게증가율을 유도하면 아래와 같다.

기판위에 코팅된 고체입자의 무게(w)가 슬러리에서 제거된 무게와 같다면 Faraday's 법칙에 의해 무게증가율은 다음식으로 표현된다.

$$\frac{dw}{dt} = AuC \tag{1}$$

여기서 C는 고체입자의 농도이며, A는 전극의 면적, u는 고체입자의 속도, t는 전착시간이다. w는 전착용액의 부피를 V, 전착용액의 초기무게를 w₀라 하면 (w₀-VC)이다. 전착이론에 의하면 고체 입자의 속도는

$$u = \frac{e\xi}{4\pi\eta} (E-\Delta E) \tag{2}$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 ε는 슬러리의 liquid 유전 상수, η는 용액매체의 점도, E는 인가 전기장, ΔE는 전착면을 통과하는 E의 강하, ξ는 슬러리 입자의 zeta potential 값이다.

이때 식 (1)과 (2) 그리고 w = (w₀-VC)를 조합하여 Zhang은

$$w = w_0 (1 - e^{-kt}) \tag{3}$$

$$\frac{dw}{dt} = w_0 k e^{-kt} \tag{4}$$

식을 유도하였다. 여기서 $k = \frac{A}{V} \frac{e\xi}{4\pi\eta} (E-\Delta E)$ 이다.

식 (3)과 (4)는 Hirata 모델¹⁹과 같이 시간이 매우 짧을 때 w = w₀kt로 되며 이것은 막의 증가된 무게가 시간에 직선적으로 비례함을 의미한다. Sussman 및 Ward 모델에서는 시간에 따른 막의 무게는

$$w = (D^2 + B \cdot t)^{1/2} - D \tag{5}$$

로 제시하였다. 여기서 D 및 B는 상수로 실험적으로 결정된다. 식 (5)에서도 시간, t → 0일 때 w = 1/2(D/B)t로 되어 Hirata 모델¹⁹과 같이 시간에 비례한다

본 연구에서는 EPD법에 의하여 다공성 NiO-YSZ 기판에 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 박막의 제조공정을 연구하고자 정전압(constant-voltage condition)과 정전류(constant-current condition) 조건으로 전기장을 인가하

여 각각 박막을 제조할 때 시간에 따른 막의 무게증가율을 상기의 모델로 비교하였으며, 용액농도, 전착시간, 인가된 전류와 전압에 의한 박막의 두께와 미세구조, 표면조도, 막결함 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 다공성 기판 및 막제조

본 실험의 제조공정도를 Fig. 1에 보였다. 먼저 전해질 박막을 입히기 위한 다공성 기판은 증저온형 SOFC용 음극으로 사용하기 위해서 충분한 기공률을 가져서 기공통로를 통하여 가스들이 반응이 일어나는 삼상계면으로 쉽게 이동할 수 있어야 한다.¹⁹ 다공성을 가지는 기판을 제조하기 위하여 산화니켈과 지르코니아가 1:1로 구성되도록 혼합한 슬러리를 분무건조하여 만든 과립을 사각볼드에 넣고 일축가압성형한 후 1000°C에서 2시간 소성후 기공이 약 40%인 판상의 다공성 기판을 제조하였다. 전착용액은 무수알콜을 용매로 하여 용기에 이트리아 안정화 지르코니아(TZ-8Y, Tosho사) 분말을 약 0.25 부피%가 되도록 분산시키고 여기에 유기전해질인 PEI(poly-ethylenimine)를 고상에 대하여 1 wt%를 첨가한 후 볼밀에서 혼합하여 제조하였다. 제조한 다공성 NiO-YSZ 기판은 혼합용액이 담긴 장치에 넣고 정전류 혹은 정전압을 인가하여 지르코니아 막을 형성하고 건조한 후 승온속도, 3°C/min로 하여 1400°C에서 2시간동안 동시 소결하였다.

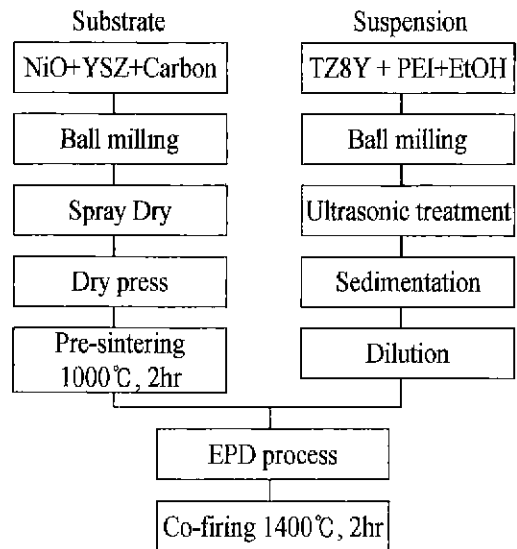


Fig. 1. Flowchart for the preparation of YSZ film on NiO-YSZ porous substrate by EPD.

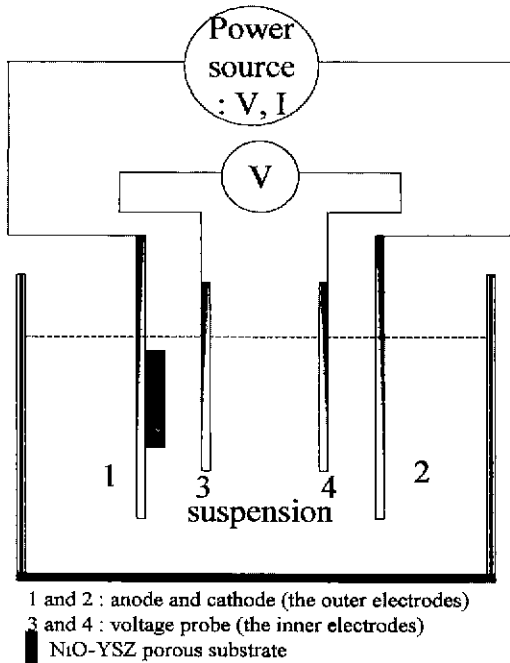


Fig. 2. Schematic diagram of EPD measurement device.

2.2. 특성측정

본 연구에서 사용한 EPD 장치의 개략도를 Fig. 2에 보였다. Fig. 2에서 1과 2는 외부전극으로 각각 음극과 양극을 나타내며 3과 4는 전기장 인가시 전착용액의 전기적 특성을 측정하는 내부전극이다. 외부전극의 전극간 간격은 20 mm로 고정하였으며, 전극은 stainless steel을 사용하였다. 다공성 기판이 위치한 음극(1)과 양극(2)의

양단에 power supply로 0.035~0.138 mA/cm²의 정전류 혹은 1.73~6.92 V/cm²의 정전압을 각각 인가하고 전극에 걸리는 출력전압 혹은 전류를, 그리고 전착용액에 걸리는 전압을 4-probe로 측정하였다. 측정시 사용된 power source는 KEITHLEY사의 237 high voltage source measure unit 이었으며, 현탁액에 인가된 전압은 KEITHLEY사의 multimeter를 사용하여 측정하였다.

NiO-YSZ 다공성 기판위에서 정전류 및 정전압의 다양한 조건으로 각각 제조된 지르코니아 막의 건조후 시간에 따른 무게변화를 측정하여 비교 분석하였고 이때 발생된 막결함을 관찰하였다. 건조된 막은 승온속도를 3°C/min으로 하여 1400°C에서 2시간동안 소결하여 전자현미경(SEM)으로 코팅된 막의 두께와 미세구조를 관찰하였다. 막의 표면조도는 코팅 후 및 소결 후의 지르코니아 막에 대하여 AFM(Atomic Force Microscopy, PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS, M5)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인가 전기장의 영향

전기장을 전극양단에 인가하면 시간이 경과함에 따라 막의 형성에 의하여 전기장 강하를 일으키게 된다. 전기장을 정전류나 정전압으로 인가하였을 경우 막형성 때문에 저항이 높아져 전기장 강하가 일어나면 양단에 걸리는 입력전력을 power source를 통해 자동적 높게 보상해 주기 때문에 출력되는 용액내 전극간 전류 혹은 전압의 변화폭은 더욱 크게 된다. Fig. 3은 고상분말부피가 0.25%인 용액에서 정전류를 0.035~0.138 mA/cm²의 범위 변화하여 인가했을 때 시간에 대한 전극간 전압과

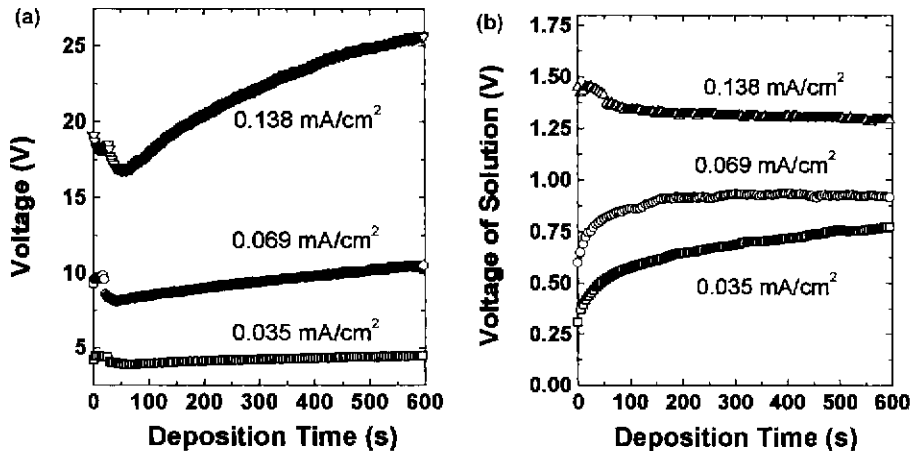


Fig. 3. Changes of voltage between (a) outer and (b) inner electrodes as a function of deposition time with constant currents applied on the porous NiO-YSZ substrate.

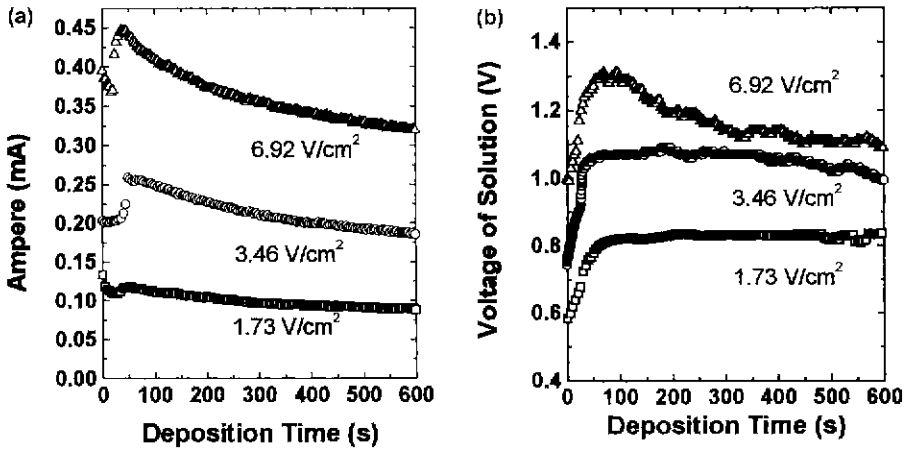


Fig. 4. Changes of (a) current and (b) voltage between outer and inner electrodes as a function of deposition time with constant voltages applied on the NiO-YSZ porous substrate.

용액의 내부전극간 전압을 측정 한 결과이다. Fig. 3에서 인가한 정전류를 높이면 외부전극간 전압과 내부전극간 전압이 모두 증가하는 것은 식 (2)와 같이 인가전류에 따라 입자이동 속도가 증가함을 나타낸다. Fig. 3(a)에서 정전류를 인가하면 전착초기 외부전극간 전압이 증가하다가 약 60초까지 갑자기 감소하는 전이구간이 존재한다. 인가전류가 0.035 mA/cm^2 로 낮을 경우 전이구간 후 외부전극간 전압은 약간 증가한 후 평형 전압에 도달하지만, 인가전류 0.035 mA/cm^2 이상에서는 전착초기에 감소폭도 크고 시간에 따라 외부전극간 전압이 계속 증가하는 추세를 보인다. Fig. 3(b)는 전착시간에 따른 전착 용액의 전압변화를 보인 것으로 0.069 mA/cm^2 까지의 작은 정전류를 가한 경우 초기에 크게 증가하다가 시간이 지나면서 완만히 증가하는 양상을 보인다. 인가전류 0.138 mA/cm^2 를 가하면 초기에 약간의 감소를 보인 후

거의 전압이 일정하게 되는 평형전압을 이룬다.

Fig 4(a) 및 (b)는 Fig. 3과 같은 조건의 용액에 대하여 전극양단에 $1.73\text{--}6.92 \text{ V/cm}^2$ 의 정전압을 인가하였을 때 각각 전착시간에 따른 전극전류 및 용액의 전압변화를 보여주고 있다. Fig. 4(a)에서 1.73 V/cm^2 의 정전압을 인가하면 초기 전극간 전류가 약간 감소하자마자 급격히 증가하는 경향을 보이다가 다시 완만하게 감소한다. 인가한 정전압이 6.92 V/cm^2 까지 증가하면 초기 전류의 증가폭이 매우 커지며 증가후 감소하는 폭도 커진다. Fig. 4(b)는 정전압하에서 시간에 따른 용액의 전압을 측정 한 것으로 정전압 1.73 V/cm^2 에서 초기 내부전극간 전압이 급상승하다가 거의 일정한 전압을 나타내었다. 인가전압이 3.46 V/cm^2 으로 증가하면 초기 내부전극간 전압의 상승 속도가 더욱 증가한 후에 평형전압을 유지하다가 다시 감소함을 보인다. 인가전압이 6.92 V/cm^2 까지 더욱 높아

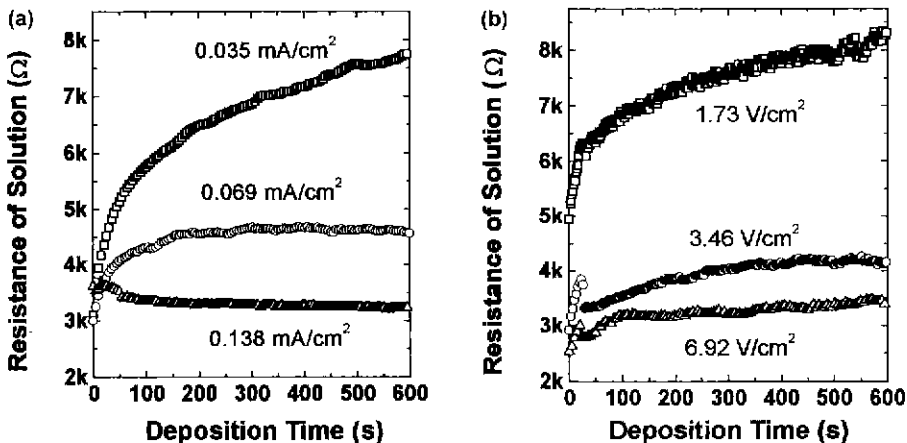


Fig. 5. Resistance of solution as a function of deposition time under (a) constant current and (b) constant voltage, respectively.

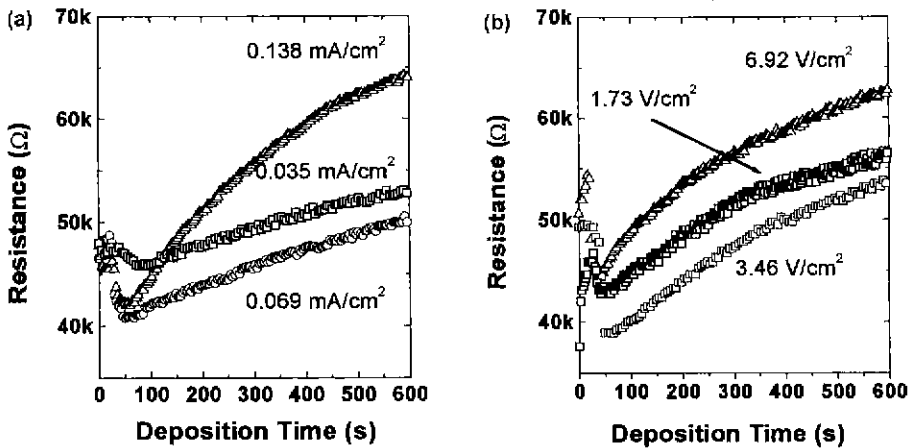


Fig. 6. Resistance of outer electrode as a function of deposition time under (a) constant current and (b) constant voltage, respectively

지면 초기 내부전극간 전압의 증가하여 피크를 이룬 후 바로 감소하는 경향을 보이고 있다. 일정한 인가전류 혹은 전압하에서 전착용액의 거동은 용액내 하전된 입자가 이동하는 현상이므로 용액저항을 알면 입자이동 속도의 완급을 설명할 수 있다. 용액저항은 직접적인 측정이 어려우므로 인가전압 혹은 전류에 대한 출력전압 혹은 전류를 측정하여 계산으로 구할 수 있다.

Fig. 5 및 6은 Fig. 3 및 4의 전극간 전압 혹은 전류 변화, 그리고 용액의 전압변화로부터 저항을 구하여 정전류와 정전압의 차이를 비교한 것이다. Fig. 5(a) 및 (b)는 정전류와 정전압을 각각 인가하였을 때 용액저항을 나타낸 것으로 정전류나 정전압을 인가하였을 경우 모두 인가 정전류 혹은 정전압이 증가함에 따라 용액저항이 감소하고 있다. 이 결과는 인가 정전류 혹은 정전압이 높으면 입자 구동력이 커져 입자의 이동속도가 증가함을 보여주는 것이다. 그러나 인가한 전류 혹은 전압이 일정 이상 가하여도 용액저항이 더 이상 감소하지 않는 한계점이 있을 것으로 판단된다. 인가한 전압 및 전류를 가하였을 때 저항의 편차가 큰 것은 입자의 이동이 불안정해짐을 의미한다. 정전압을 가했을 때 보다 정전류를 가했을 때 저항의 변화가 적은 것으로부터 정전류의 인가가 용액안정성이 우수함을 알 수 있다.

Fig. 6(a) 및 (b)는 정전류와 정전압을 각각 인가하였을 때의 외부전극간의 전체전극저항을 보인 것이다. 용액저항과는 달리 전극저항은 용액저항, 접촉저항, 형성된 막에 의한 저항등의 다성분으로 구성된다. Fig. 6(a)에서 정전류를 인가하였을 때 시작시점의 전극저항은 약 47,000 Ω으로 거의 유사한 값을 나타낸다. 정전류 0.035 mA/cm²에서는 전착초기 약 70초까지 전극저항의 변화가 적게 일어나고 그 전이점이 지난 후에는 일정한 속도로

증가한다. 인가전류를 0.069 mA/cm²으로 증가하면 전극저항이 감소하며, 0.138 mA/cm²으로 더욱 증가하면 저항이 다시 증가하며 전착초기 시간에 따른 저항감소도 크게 증가한다. 전이점이 지난 시점에서 전극저항은 정전류 0.138 mA/cm²일 때 정전류 0.035 및 0.069 mA/cm²를 인가한 경우보다 큰 폭의 증가를 보인다. 이같이 저항이 크게 증가하는 것은 인가전류의 증가로 막형성된 막의 두께 증가로 인하여 저항이 증가함에 따른 것으로 예상할 수 있다.

정전압을 인가한 Fig. 6(b)는 인가전압이 1.73 V/cm²에서 3.46 V/cm²로 증가할 때 전극저항이 감소하지만 6.92 V/cm²로 더욱 증가하면 전극저항이 오히려 증가함을 보인다. 정전류에서 본 바와 같이 전이점 이후 1.73 V/cm²에서 6.92 V/cm²로 인가 정전압이 커지면 시간에 따라 전극저항의 증가속도가 높아지나, 전극저항의 증가폭이 같은 조건의 정전류 0.138 mA/cm²일 때 보다 적은 것은 정전압의 무계증가율이 정전류의 경우보다 적은 것임을 예상할 수 있다. 정전압, 정전류 모두 전착초기 약 20초까지 전극저항이 약간 증가하는 것은 기공이 큰 다공성 기판위에 지르코니아 막이 빠른 속도로 형성되어 큰 기공이 메워짐에 따라 기판표면 미세구조가 전이되어 저항이 증가함에 의한 것으로 판단된다 20초에서 50초까지 저항이 급격히 떨어지는 것은 초기 막생성 후에 입자 이동이 가속화되었음을 보여준다. 60초 이후에는 거의 일정하게 전극저항이 증가하고 있어 막의 형성속도가 느리게 됨을 알 수 있다.

3.2. 전착 키네틱스

Fig. 7 및 8은 분말농도가 0.25 부피%인 용액에 대하여 정전류와 정전압을 각각 인가했을 때 시간에 대한 무

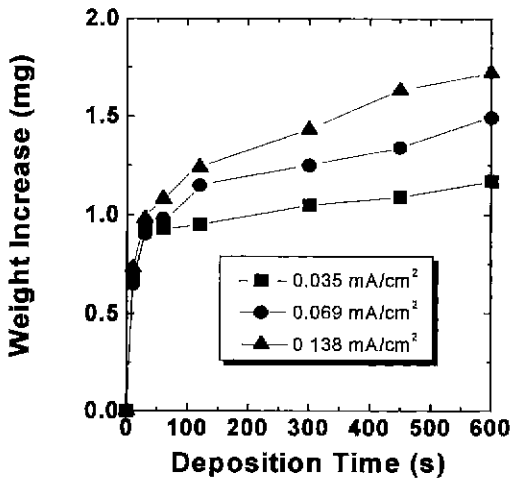


Fig. 7. Weight increase of YSZ film as a function of time at constant current condition.

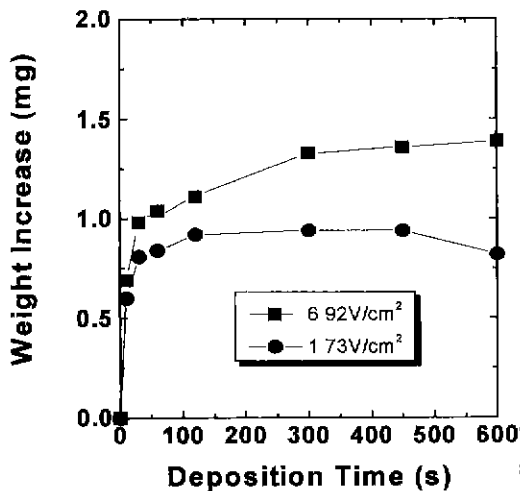


Fig. 8. Weight increase of YSZ film as a function of time at constant voltage condition.

계변화를 보인 그림이다. Fig. 7은 정전류를 인가한 경우로 인가전류가 증가함에 따라 막의 무게가 증가함을 보이고 있다. 이 결과는 입자이동속도가 인가전류의 증가에 의해 비례하여 빨라지기 때문이다. 인가전류 0.035~0.138 mA/cm²의 실험범위에서 시간이 10초에서 30초까지 짧을 때 무게증가가 급속히 일어나며 30초 이후에는 무게증가 속도가 느려지나 600초까지 계속 무게가 증가함을 보인다. 정전압을 인가한 Fig. 8에서는 정전류의 경우와 같이 전착초기 30초까지는 급속히 무게가 증가하다가 증가속도가 둔화되어 120초까지 약간의 무게를 보인다. 정전류 및 정전압에서 전착초기 30초까지 무게가 급속하게 증가하는 것은 Fig. 6(a) 및 (b)의 전극저항 변화에서 살펴본

바와 같이 이때 저항이 급격하게 감소함에 따른 것으로 판단된다. 반면 시간이 더욱 경과하여 정전압이 낮은 1.73 V/cm²에서는 120초 이후에, 정전압이 높은 6.92 V/cm²에서는 300초 이후에는 무게증가를 보이지 않는다. 이는 전극저항이 계속 증가하여 입자이동속도가 감소함에 따른 것이다.

정전압 1.73 V/cm²를 600초 인가한 경우 오히려 무게가 감소하는 것은 막의 결함에 의한 것이다. 인가전기장이 낮을 때, 즉 정전류 0.035 mA/cm²와 정전압 1.73 V/cm²일 때 장시간 전장을 인가하면 막의 흘러내림(sagging)이 관찰된다. 막의 흘러내림은 300초 이후에서부터 발생하기 시작하는데, 정전류 보다 특히 정전압 1.73 V/cm², 600초에서 심하게 일어나며 이 때문에 무게가 감소했음을 알 수 있다. 막의 흘러내림은 정전류 0.069 mA/cm² 이상, 정전압 6.92 V/cm² 이상에서는 발생하지 않고 있다. 전기장을 높여주면 입자이동속도가 증가하여 막형성시 입자간 응착이 잘 일어나 막강도가 높아져서 막 흘러내림이 방지됨을 알 수 있다.

Fig. 7 및 8의 정전류와 정전압의 무게변화에서의 차이는 300초 이상 장시간 전기장을 인가했을 때 정전압과는 달리 정전류의 경우 시간에 따라 무게가 계속해서 증가한다는 점이다. 전기장을 인가하여 전착법으로 제조한 막의 무게변화에 대한 이론적 모델은 Zhang에 의한 식 (3)과 Sussman 및 Ward의 식 (5)로 표현된다.^{15,16} Nicolson 등에 의하면 전착법에 의한 무게곡선의 유형은 4가지로 분류된다.¹⁶ 농도가 시간에 따라서 변할 때 정전류 및 정전압 인가시 시간에 따른 무게변화는 식 (3) 혹은 식 (5)에 따르며, 전착시 농도가 일정할 때 정전압도 식 (3)과 (5)에 따르나 정전류의 경우 Hirata 식¹¹과 같이 시간에 직선적으로 비례하는 것으로 보고되어 있다.

Fig. 9 및 Fig. 10은 정전류 0.138 mA/cm² 및 정전압 6.92 V/cm²를 인가하여 제조한 막의 무게를 이론식과 실험적인 curve fitting을 통하여 나온 결과를 보인 것이다. 여기서 Zhang 식 (3)의 계산에 적용된 값은 정전류 및 정전압조건 모두 알콜용매의 유전상수 ϵ 는 24.30, 용액의 점도 η 는 1.084×10^3 Pa·s, 인가 전기장 E 는 9.55 V/cm, 슬러리 입자의 zeta potential ξ 는 약 40 mV, A/V 는 2 cm^{-1} 이다. 본 실험조건은 w/w_0 (시간에서의 막무게/ $t=0$ 에서의 용액내 분말무게)가 0.5~1.4 $\times 10^{-4}$ 이며 전착중에도 교반하기 때문에 시간에 따라 농도변화가 거의 없는 조건이다.

Fig. 9에서 굵은 점선은 식 (3)을, 가는 점선은 식 (5)를, 그리고 실선은 본 실험데이터를 curve fitting하여 나타낸 그림이다. 식 (3)에서 계산된 k 값은 8.76×10^5 /s이며 식 (5)에서 결정된 상수는 $D=1 \times 10^6$, $B=4.95 \times 10^3$ 이다. 여기서 k 값은 막의 두께변화가 12 μm 이

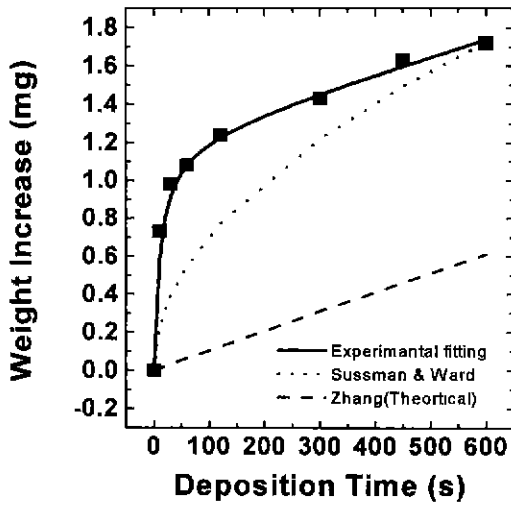


Fig. 9. Weight increase of YSZ film deposited at constant current, 0.138 mA/cm². Curves were fitted to experimental data by equation (6), Sussman and Wards' equation, and Zhangs' equation, respectively.

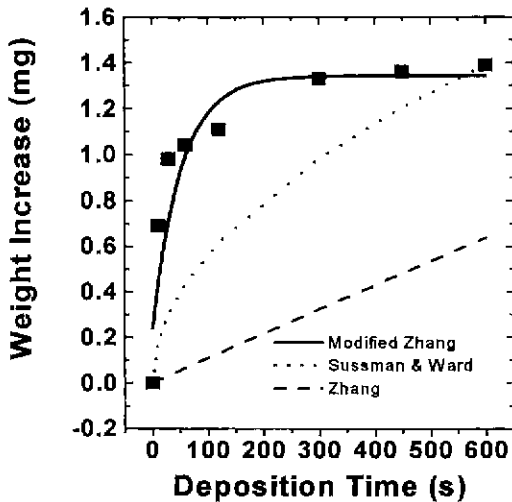


Fig. 10. Weight increase of YSZ film deposited at constant voltage, 6.92 V/cm². Curves were fitted to experimental data by equation (7), Sussman and Wards' equation, and Zhangs' equation, respectively

하로 매우 얇기 때문에, 정전류를 인가하였을 때 전기장 강하는 적기 때문에 무시하고 계산된 것이다. Zhang 모델인 식 (3)은 실험값과 매우 큰 편차를 보이고 있으며 본 실험조건에서 시간에 따라 무게가 거의 직선적으로 증가함을 나타낸다. Sussman 및 Ward 모델인 식 (5)는 식 (3)보다 실험값과 많이 근접하고 있으나 역시 편차가 크다. 실선은 실험적으로 curve fitting한 것으로 실험값

과 매우 잘 일치하며 다음과 같은 Dihyperbola 함수의 유형을 보이고 있다.

$$w = P1 \cdot t/(P2+t) + P3 \cdot t/(P4+t) + P5 \cdot t \quad (6)$$

여기서 P1~P5는 상수로 P1=1.22, P2=11.8, P3=0.004, P4=-5.02, P5=0.0009이다.

Fig. 10은 정전압 6.92 V/cm²를 인가했을 때 무게변화 곡선으로 Zhang 모델식으로부터 이론적으로 계산된 값인 굵은 점선은 실험값과 상당한 차이를 보이고 있으며, Sussman 및 Ward 모델식으로부터 계산된 가는 점선도 실험값과 차이가 있다. 반면 Zhang 식을 수정하여 fitting한 실선은 실험값과 잘 일치한다. 수정식은 다음 함수로 표현된다.

$$w = A1 \cdot (1 - e^{-k(t - A2)}) \quad (7)$$

여기서 A1 및 A2는 상수로 fitting한 결과 A1=0.92, A2=0.06이며, k=9.17×10⁻⁵/s이 얻어진다

상기의 이론식들이 실험값과 매우 큰 차이를 보이는 것은 본 연구에서 실험한 조건이 농도가 0.25 부피%로 희박한 용액이기 때문인 것으로 판단된다. 이론식에서 시간 t→0일 때 w=w₀kt로 무게가 시간에 직선적으로 비례한다고 설명하고 있지만, Hirata의 실험결과¹¹⁾에서와 같이 농도가 15 부피%로 높으면 180초까지 시간에 따라

Table 1. Surface Roughness of Porous Substrate and Green and Sintered YSZ Thin Film Deposited by EPD

Specimen	Experimental condition	Average roughness (μm)	Remarks
NiO-YSZ substrate before EPD	NiO-YSZ 1000°C, 1 ton/cm ² press	0.848	Alpha step (P1) data* (5 × 5 mm, 10 times)
Green YSZ film deposited by EPD	Constant current 0.035 mA/cm ² , 10 sec	0.203	AFM data** (100 × 100 μm, 4 times)
	Constant voltage 1.73 V/cm ² , 10 sec	0.326	"
YSZ film sintered at 1400°C for 2 h	Constant current 0.035 mA/cm ² , 10 sec	0.473	"
	Constant voltage 1.73 V/cm ² , 10 sec	0.549	"

*Alpha step(P1)-TENCOR INSTRUMENTS, P1, LONG SCAN PROFILER

**AFM(Atomic Force Microscopy)-PARK SCIENTIFIC INSTRUMENTS, M5, AFM

직선적으로 비례함을 보이고 있다. 이것은 농도에 따라 무게증가의 키네틱스가 달라질 수 있음을 보여준다.

3.3. 막의 미세구조

Table 1은 전착하기 전의 다공성 기판과 정전류 0.035 mA/cm² 및 정전압 1.73 V/cm²을 각각 10초간 인가하여 얻은 전착막의 소결전·후 표면에 대하여 표면조도를 측정할 결과이다. 표면거칠기는 다공성 기판은 평균 표면거칠기가 0.848 μm로 매우 거친 표면을 가지지만 전착후에는 기판에 비해 거칠기가 62% 이상 감소함을 보이고 있다. 정전류를 인가한 경우 지르코니아 건조막은 다공성 기판에 비해 표면거칠기가 76%, 정전압의 경우 62%가 감소한다. 1400°C에서 2시간 소결후의 표면거칠기는 정전류는 44% 그리고 정전압은 35% 감소를 보여, 건조 막의 소결 후 약간 거칠기가 증가함을 보이고 있다. 정전류와 정전압을 비교하면 건조막이나 소결막 모두 정전류의 경우가 더 표면거칠기가 적음을 알 수 있다.

Fig. 11(a) 및 (b)는 전착하기 전의 다공성 기판과 정

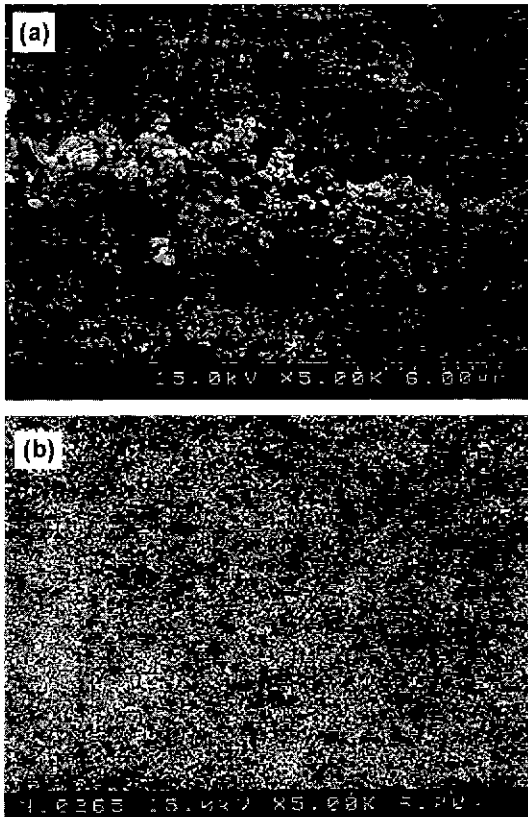


Fig. 11. SEM micrograph of (a) NiO-YSZ porous substrate and (b) surface of YSZ film at constant current, 0.035 mA/cm² for 10 sec

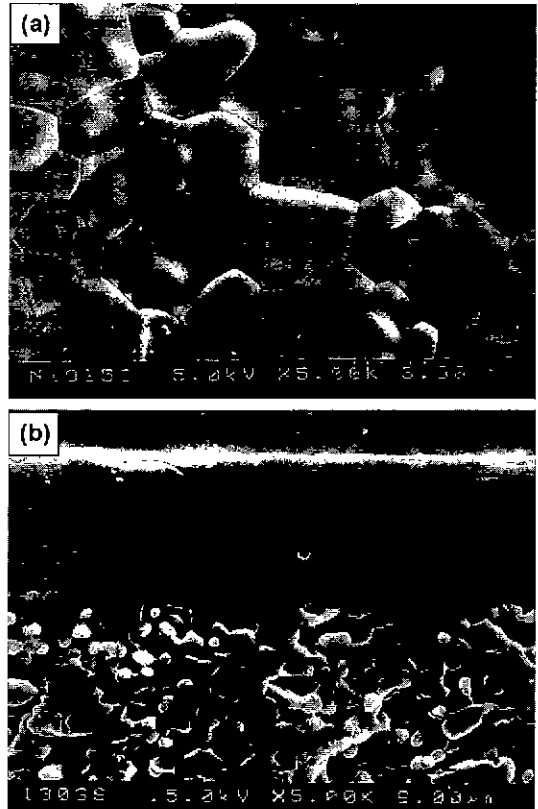


Fig. 12. SEM micrograph of sintered film deposited by EPD processing. (a) polished surface and (b) fractured surface of YSZ film at constant current, 0.035 mA/cm² for 10 sec.

전류 0.035 mA/cm²를 10초간 인가하여 얻은 건조막의 표면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 11(a)의 기판표면은 기공이 bimodal로 약 1 μm과 큰 기공과 0.1 μm 이하의 미소기공으로 구성되어 표면이 거칠음을 볼 수 있다. 표면이 거친 다공성 기판위에 전착법에 의해 이트리아 안정화 지르코니아 막을 형성한 결과 Fig. 11(b)에서 보는 바와 같이 균일하고 표면이 매끄러운 막이 형성되었음을 확인할 수 있다. Fig. 12(a) 및 (b)는 정전류 0.035 mA/cm²를 10초간 인가하여 얻은 건조막을 1400°C에서 2시간 소결한 막의 표면과 단면을 관찰한 SEM사진이다 소결체 막은 치밀하며 표면과 내부에 가스누출에 문제가 되는 개기공이 전혀 없으며, 약 6.5 μm의 박막이 얻어져 음극지지형 SOFC용 전해질에 적합하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 다공성 NiO-YSZ 기판위에 EPD법에 의

하여 정전류 및 정전압을 인가하여 제조된 지르코니아 막의 무게, 미세구조, 표면조도등의 막특성과 막형성시의 전착 키네틱스를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 막의 무게증가 속도는 인가한 전기장의 세기에 비례하며, 이를 내부전극간 전압과 외부전극간 전압 혹은 전류를 측정하여 얻은 저항 변화로부터 확인할 수 있었다. 인가한 정전류 혹은 정전압이 증가하면 용액저항이 감소하여 입자이동 구동력이 증가함을 확인할 수 있었다. 외부전극간 전압은 저항에 미치는 요소가 복합적이지만, 막무게의 증가속도는 전극저항에 의존하였다.

2. 전착 키네틱스는 인가 전기장에 따라 다른 유형을 보였다. 정전류의 경우 무게증가곡선은 시간에 따라 계속적인 증가로 인하여 Sussman 및 Ward 모델이나 Zhang 모델 식이 적용되지 않고 Dihyperbola 유형의 곡선을 보였다. 반면 정전압에서는 시간에 따라 무게가 계속 증가하지 않고 포화치를 이루었다. 이론적으로 계산한 Zhang 식은 본 실험범위에서 직선적 증가를 보여 실험값과 큰 편차를 보였으며, Sussman 및 Ward 모델은 Zhang 식보다 보다 근접하나 시간에 따라 계속적인 증가를 보여 여전히 큰 편차를 보였다. Zhang 식을 수정하여 적용한 결과 실험값과 잘 일치하였다. 기존 보고된 이론식이 희석용액에는 적용하기 어려우며 한정적으로 적용됨을 확인하였다.

3. 정전류를 인가하여 제조한 지르코니아 막은 정전류를 인가한 막에 비해 표면저철기가 적고 홀러내림의 막결합이 적었다. 다공성 NiO-YSZ 음극기판위에 정전류 0.035 mA/cm²를 10초간 인가했을 때 제조된 막의 미세구조를 관찰한 결과 균일하고 기공이 없는 치밀한 미세구조를 보였다. 또한 소결막은 두께가 약 6.5 μm로 박막이면서 기공이 없어서 음극지형 SOFC용 전해질 박막으로 응용이 가능하였다.

REFERENCES

1. U. B. Pal and S. C. Singhal, "Electrochemical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia Films," *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2973 (1990).
2. T. Ogawa, T. Ioroi, Y. Uchimoto, Z. Ogumi and Z. Takehara, "A Novel Method for Preparation of Ni/YSZ Cermet 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.
3. Y. Aihara, S. Ito and S. Kawasaki, "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.
4. H. Sasaki, M. Suzuki, T. Sogi, A. Kajimura and E. Yagasaki, "Current Status of the Fundamental Studies on SOFC at OSAKA Gas" ; pp. 187-194 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.
5. T. Ishihara, K. Sato and Y. Takita, "Electrophoretic Deposition of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Electrolyte Films in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4), 913-919 (1996).
6. 박인배, 허창수. "전기영동법을 이용한 Glass Passivation 막에 관한 연구," 한국 전기·전자재료 학회지. **10**(5), 473-480 (1997).
7. N. Kouura, T. Tsukamoto, H. Shojo and T. Hotta, "Preparation of Various Oxide Films by Electrophoretic Deposition Method: A Study of the Mechanism," *J. Appl. Phys.*, **34**(3), 1643-1647 (1995)
8. S. Okamura, T. Tsukamoto and N. Koura, "Fabrication of Ferroelectric BaTiO₃ Films by Electrophoretic Deposition." *J. Appl. Phys.*, **34**(9B), 4182-4185 (1993).
9. J. B. Tassel and C. A. Randall, "Intermediate Thickness Films by Electrophoretic Deposition." International Symposium on Microelectronics, 373-379 (1997).
10. P. Sarka and P. S. Nicholson, "Producing Ceramic Laminate Composites by EPD." *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4) 913-919 (1996)
11. Y. Hirata, A. Nishimoto and Y. Ishihara, "Forming of Alumina Powder by Electrophoretic deposition." Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutusu Rombunshi. **99**(2), 108-113 (1991).
12. J. W. Garydon and D. W. Kirk, "Suspension Electrodeposition of Phosphorus and Copper," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(7), 2061-2066 (1990).
13. C. P. Gutierrez, J. R. Mosley and T. C. Wallace, "Electrophoretic Deposition: A Versatile Coating Method," *J. Electrochem. Soc.*, **109**(10), 923-927 (1962).
14. R. W. Powers, "Powder Requirements for Beta Alumina Ceramics Formed by Electrochemical Deposition," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **65**(9), 1277-1281 (1986).
15. Z. Zhang, Y. Huang and Z. Jiang, "Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Non-aqueous Sol media." *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7), 1946-1949 (1994)
16. P. Sarka and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition(EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **75**(11), 48-51 (1996).
17. P. Sarka and P. S. Nicholson, "Comments on Electrochemical Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Non-aqueous Sol media," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11),

- 3165-3166 (1995).
18. Z. Zhang. "Reply Comments on Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Non-aqueous Sol media," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 3167-3168 (1995).
19. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).