

전착법에서 용액특성이 지르코니아 막형성에 미치는 영향

김상우 · 이병호 · 손용배 · 송휴섭
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
(1999년 6월 29일 접수)

Effect of Slurry Property on Preparation of Zirconia Film in Electrophoretic Deposition

Sang Woo Kim, Byong Ho Lee, Yong Bai Son and Hue Sup Song

Ceramic Processing Research Center, Korea
Institute Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received June 29, 1999)

초 록

전착법에 의하여 다공성 NiO-YSZ 기판위에 균일하며 치밀한 지르코니아 막을 제조하기 위하여 용액의 특성이 막의 무게변화와 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다. 극성이 서로 다른 알콜 및 수계 용액에 대하여 전착막의 무게 키네틱스를 살펴본 결과 실제 실험치는 Zhang의 전착 모델로부터 얻은 이론치와 큰 차이를 보였다. 이 결과는 전착무게에 영향을 주는 요인이 용매의 유전율 및 점도, 제타전위, 그리고 인가전장 및 시간외에 다른 물성에 의해서도 크게 의존함을 보여주었다. 전착 초기에 큰 무게증가를 보이는 것은 다공성 기판의 모세관력이 주 요인이었다 수계 용액에서 300초 이후 시간이 증가함에 따라 무게감소를 보이는 것은 막의 홀러내림과 전극반응으로 인한 막 결함에 기인하였다. 또한 표면장력이 높은 수계 용액에서 제조한 막보다 기판과 젖음성이 좋은 알콜 용액으로부터 제조한 전착막이 보다 균일하고 치밀한 미세구조를 보였다.

ABSTRACT

Effect of solution property on the weight variation and microstructural change of film was studied by electrophoretic deposition in order to obtain a homogeneous and dense zirconia film. As a result of weight kinetics of film which obtained in alcohol or aqueous solution having different polarity, experimental data showed large deviation from theoretical ones calculated by Zhang's kinetic model. It had been shown that the weight affecting factors was largely dependent on properties other than dielectric constant and viscosity of solvent, zeta potential, applied field and time. In initial stage, a main factor of the drastic weight increase was the capillary drag of porous substrate. The cause of weight decrease with time in aqueous solution after 300 s was attributed to the defect of film by sagging and electrolytic reaction. The electrolyte film which prepared in alcohol solution with good wetting for substrate had better homogeneous and dense microstructure than one in aqueous solution with high surface tension.

Key words : Solution property, Zirconia film, Weight kinetics, Capillary drag, Wetting

1. 서 론

전착법은 분말입자가 용액내에서 하전되고 전기장하에서 이동하는 전기영동 현상과 하전된 입자들이 전극주위로 이동하여 입자끼리 응축(coagulation)되고 치밀한 층을 형성하는 두 과정으로 구성된다.^{1,11)} 입자가 전기전도성이 없는 세라믹 분말인 경우 분말에 무기 혹은 유기 전해질을 사용하여 입자표면을 하전시키면 전기적 이동도를 부여할 수 있다.¹⁾ 하전된 입자가 기판으로 이동하여 막을 형성할 때 막의 특성은 내부적인 요인인 농도, 전해질, 용매 등의 용액 자체에 관계되는 변수와 외부적 요인인

인가전기장 세기, 인가시간, 전극간 거리등의 기계적 변수에 영향을 받는다.¹⁻⁶⁾

이론적 전착속도론을 제시한 Hirata 모델에 따르면¹⁴⁾ 막의 무게는 외부적 요인인 전기장과 시간에 따라, 그리고 내부적 요인인 용액의 유전율, 제타전위 및 점도에 따라 변화한다. 내부적 요인중 점도는 용매에 따라 큰 차이가 없기 때문에, 분산 및 입자이동도를 위해서 용액의 제타전위를 일정하게 한다면 결국 용액특성을 크게 좌우하는 주 요인은 유전율이다.¹²⁾ 유전율은 용액을 수계 혹은 비수계를 선택하느냐에 따라 큰 차이를 나타낸다. 그러나 기존 이론식은 상기한 요인들 이외에 전극반응, 구

성성분간의 상용성, 용액과 기관과의 젖음특성 등을 고려하지 않았기 때문에 실제 실험치와는 편차가 크다.

전착용액은 일반적으로 분말, 용매, 전해질, 그리고 미량의 표면개질제 혹은 유기결합제로 구성된다.^{15,6)} 용매는 수계 및 비수계 용매를 모두 사용할 수 있으나 용매의 선정은 전해질의 이온 해리도, 전극반응, 그리고 표면개질제와의 상용성이 고려되어야 한다. 수계 용액은 전해질의 해리가 잘 일어나므로 분말의 표면전하를 조절하기 용이한 반면 낮은 인가전기장에서도 전극반응이 일어나기 때문에 막형성 제어가 어렵다. 비수계에서는 수계 보다 전극반응은 느리게 일어나지만 전해질의 해리도가 낮아 이동에 필요한 충분한 분말의 표면전하를 부여하기 어렵다. 전착법에서 막을 형성하기 위한 전기 이동도를 갖기 위해서는 제타전위가 적어도 15 mV 이상으로 제어되어야 한다.

분말입자가 충분한 전기 이동도를 가져 막을 형성할 때 막의 특성은 기관의 표면조도, 기공 및 젖음성 등에 의해서도 지배된다.⁶⁾ 음극지지형 고체산화물 연료전지(SOFC)에서 적용하기 위해서는 다공성 NiO-YSZ(환원후 Ni-YSZ) 기관위에 20 μm 이하의 얇고 치밀한 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 박막을 형성하여야 한다.¹²⁾ 다공성기관은 기공율과 기공크기가 크고 표면이 거칠기 때문에, 얇고 치밀한 박막을 형성하기가 매우 어려우며 특히, 기관과의 젖음성이 나쁜 경우에는 막의 결함이 발생하기 쉽다. 따라서 본 연구에서는 전착법에 의해 지르코니아 막을 제조시 용매의 극성이 서로 다른 수계 및 비수계 용액이 기관과의 젖음성, 막무게 변화, 미세구조변화, 그리고 막결합에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

전착용액을 제조하기 위하여 용매로 극성이 차이가 있는 무수 에탄올(Carlo Erba 사)과 증류수를 사용하였다. 각각의 용매에 전해질인 PEI(Poly(ethylenimine))를 고상분말에 대하여 1무게%를 첨가하고 이트리아 안정화 지르코니아(TZ-8Y, Tosoh 사) 분말이 0.25 부피%가 되도록 혼합하였다. 혼합용액을 볼밀에서 10시간 동안 볼밀을 실시하고, 초음파분쇄기(ultrasonic homogenizer)로 10분간을 처리하여 현탁액을 준비하였다. 제조된 수계 및 비수계 현탁액의 안정성을 알아보기 위하여 제타전위 측정기(Zeta Plus, Brookhaven Instrument 사)를 사용하였다. 수계 및 알콜계 현탁액의 제타전위는 각각 37 및 40 mV 값을 가져 전착법에 적용하기에 적합한 현탁액이 제조되었다.

음극지지형 SOFC 기관으로 사용하기 위해서, 다공성 기관은 산화니켈과 안정화 지르코니아를 1:1로 혼합하였으며, 가스들이 반응 site로 이동하기 쉽게 이동할 수

있도록 흑연전구체를 첨가하여 열처리후 기공율이 약 38%가 되도록 제조하였다.

용액과 기관과의 젖음특성을 알아보기 위하여 광학현미경으로 순수용매인 에탄올과 증류수, 그리고 분말과 전해질을 현탁시킨 전착용액에 대하여 젖음각을 측정하였다. 이때 사용한 기판은 상기의 다공성 기판을 1400°C에서 2시간 소결하여 기공이 없는 소결체를 얻고 표면을 50 mm의 콜로이드 실리카로 화학 연마한 경면을 가진 기판이었다.

지르코니아 전해질 박막제조와 용액의 전기적 특성을 측정하기 위한 전착 실험은 4-probe dc 방법을 사용하였다. 외부전극으로 각각 음극과 양극을 설치하고 전기장 인가시 용액의 전기적 특성을 측정하는 내부전극을 설치하였다. 전극과 전극사이의 간격은 20 mm로 고정하였으며, 전극은 스테인레스 스틸을 사용하였으며 전극크기는 30×30 mm이다. 전해질 막은 건조한 다공성 기판 혹은 순수용액에 적신 다공성 기판을 음극에 설치하고 정전류를 인가한 후 건조하여 제조하였다.

다공성 기판 위에 전착법으로 제조된 전해질 박막은 승온속도를 3°C/min로 하여 1400°C에서 2시간 동안 소결하여 제조하였으며, SEM으로 표면과 단면의 미세구조 및 결함을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무게변화

Fig. 1은 안정화 지르코니아의 함량이 0.25 부피%의 알콜 용액(a) 및 수계 용액(b)에서 정전류를 인가하였을 때 NiO-YSZ 다공성 기판 위에 형성된 막의 무게 변화를 시간의 함수로 보인 것이다. 두 그림 모두 전착시간이 30초 이내로 짧을 때 막의 무게가 크게 증가함을 보이고 있다. 시간이 증가하면 알콜 용액과 수계 용액에 막의 무게변화는 양상에 차이를 보인다. Fig 1(a)의 알콜 용액에서 실험범위인 인가 정전류 0.035~0.138 mA/cm² 조건하에서 30초 이후에는 시간에 따라 무게 증가속도가 다소 완만하지만 지속적으로 증가함을 보여준다. 반면 Fig. 1(b)의 수계 용액에서는 30초 이후 시간과 인가전류에 따라 막 무게변화가 알콜 용액에서와 달리 상당한 차이를 보인다. 인가전류 0.138 mA/cm²까지는 시간에 따라 거의 무게 증감이 차이를 보이지 않으나 인가전류가 0.346 mA/cm² 이상으로 증가하면 300초까지 무게 증가를 보이고 300초 이후에는 오히려 감소함을 보인다. 이와 같은 경향은 전착초기에 전착막 형성속도가 전착막 생성을 방해하는 요인보다 크지만 전착시간이 증가되면서 300초부터 막생성 방해인자가 커지기 때문에 발생한다. 같은 인가조건인 0.069 및 0.138 mA/cm²에서 알콜

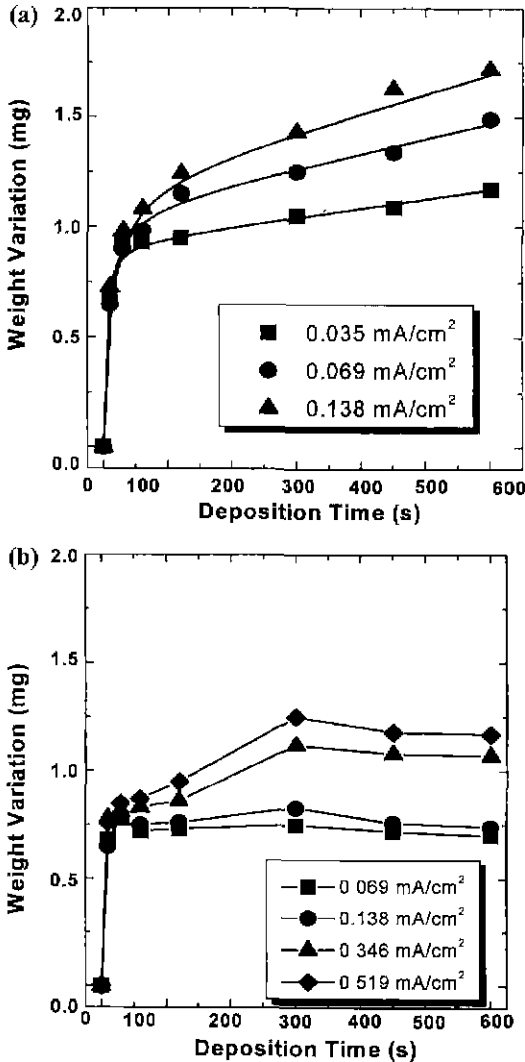


Fig. 1. Variance of deposited weight of YZS green films as a function of time by EPD, at different applied current in 0.25 vol%. (a) ethanol suspension and (b) aqueous suspension.

용액과 수계 용액을 비교해 보면 알콜 용액에서 무게가 높아 막형성이 수계 용액보다 용이함을 알 수 있다.

용액특성에 따른 막무게 증가는 대표적 전착 kinetics 이론인 Zhang 모델¹²⁾로부터 용액특성인 용매의 유전상수 및 점도, 그리고 제타전위와 외부 전기장을 알면 유도할 수 있다. Zhang 모델로부터 기판위에 코팅된 분말 입자의 무게(w)는 식(1)과 같이 표현된다.

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

여기서 $k = \frac{A \epsilon \xi}{\sqrt{4\pi\eta}}(E - \Delta E)$ 이며, w_0 는 용액내의 초

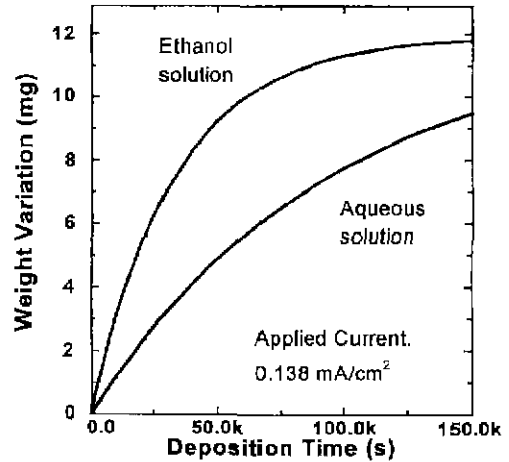


Fig. 2. Variance of deposited weight of YSZ green thin films at constant current, 0.138 mA/cm². Curve were fitted to experimental data by equation (1) for ethanol and aqueous suspension, respectively.

기 분말무게, ϵ 는 용매의 유전상수, η 는 용매점도, E 는 인가 전기장, ΔE 는 전착면을 통과하는 E 의 강하, ξ 는 슬러리 입자의 제타전위 값, A 는 전극의 면적, V 는 전착용액부피, t 는 시간이다.

Fig. 2는 알콜 및 수계 용액에 대하여 정전류 0.138 mA/cm²를 인가했을 때 이론적인 식 (1)로부터 예측한 시간에 따른 막무게 증가를 보인 것이다. 여기서 식 (1)에 적용된 값은 유전상수 ϵ 는 알콜 및 물에 대하여 각각 24.30 및 78.54, 점도 η 는 0.89×10^{-3} 및 1.084×10^{-3} Pa · s, 인가 전기장 E 는 19 및 1.7 V/cm, 용액의 제타전위 ξ 는 40 mV, 그리고 A/V 는 0.5 cm^{-1} 이다. 이론적인 무게변화로부터 볼 수 있는 것같이 수계 용액보다 알콜 용액을 사용한 경우 높은 무게 증가를 보인다. 또한 시간이 짧을 때는 용액의 특성에 관계없이 무게가 시간에 따라 거의 직선적으로 증가함을 예측할 수 있다. 그러나 본 실험 구간인 600초까지 직선적 무게증가를 보이는 이론적인 무게곡선과는 달리 실측치인 Fig. 1의 두 용액의 경우 모두 이론값과 큰 편차를 보이고 있다. 이 결과는 막무게에 영향을 주는 요인이 식 (1)의 인자 외에 다른 요인이 작용하고 있음을 보여 주는 것이다.

Fig. 3은 다공성 기판을 순수 알콜에 미리 담궈서 기판의 기공을 알콜로 채운 후에 분말이 분산되어 있는 알콜 용액에 넣고 0.069 및 0.138 mA/cm²의 인가전류를 흘렸을 때 시간에 따른 무게변화이다. Fig. 1과는 달리 Fig. 3에서는 동일한 정전류를 인가하였지만 초기 무게증가가 그다지 크지 않고 시간에 따라 점진적인 증가를 보이고 있다. 이러한 무게의 차이는 Fig. 1의 초기 급격한 무게증가가 순수한 인가 전기장의 세기에 의한 효과가 아님

을 나타낸다. Fig. 3과 같이 순수용매에 미리 기판을 침적하여 다공성 기판의 개기공을 채우면 기공의 모세관력이 작용하지 않기 때문에 초기 코팅된 막무게가 급격하게 증가하지 않고 다소 완만하게 증가함을 볼 수 있다.

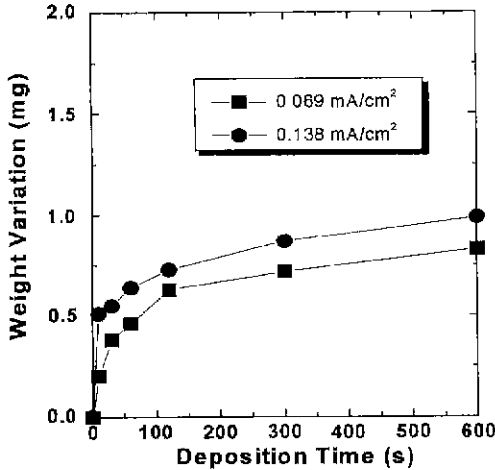


Fig. 3. Variance of deposited weight of YSZ green thin films as a function of time by EPD for 0.069 mA/cm², in 0.25 vol% Ethanol suspensions, for remove a capillary force from porous NiO-YSZ substrate.

다공성 기판의 모세관력은 일단 막이 형성되면서 기공이 용액으로 채워지고 나면 더 이상 무게증가에 기여하지 못하기 때문에 30초 이전의 전착초기에 지배적인 요인으로 작용하나 그 후에는 영향을 미치지 못한다. 특히 수계 용액에서 일정시간 이후에 무게가 더 증가하지 못하거나 감소하는 것은 또 다른 요인이 작용함을 나타낸다.

3.2. 용액의 특성과 미세구조

Fig. 4는 0.25 부피% 알콜 및 수계 용액에서 0.069 mA/cm²의 정전류를 10 및 300초간 인가하여 막을 형성한 후 건조한 막의 표면사진이다. Fig. 4(a)의 알콜 용액에서 10초간 정전류를 인가한 경우 균일한 막이 형성한 반면 (b)의 수계 용액에서 제조한 막은 심한 균열이 관찰된다. 알콜 용액과는 달리 수계 용액에서는 시간이 증가하면서 균열이외에도 전극반응으로 인한 결함이 일어난다. 알콜 및 수계 용액에서 인가시간을 300초로 증가한 (c) 및 (d)에서는 균열과 발포 결함을 관찰할 수 있다. 알콜 용액에서는 막 두께가 두꺼워지면서 건조과정에서 균열이 발생함을 볼 수 있다. 이와는 달리 수계 용액에서 전극반응에 의해 생성한 가스로 인한 큰 발포자극들이 관찰되며 시간이 더욱 증가할수록 전극반응이 더 심하게 진행되어 결함이 더욱 증가한다. Fig. 1(b)의 수

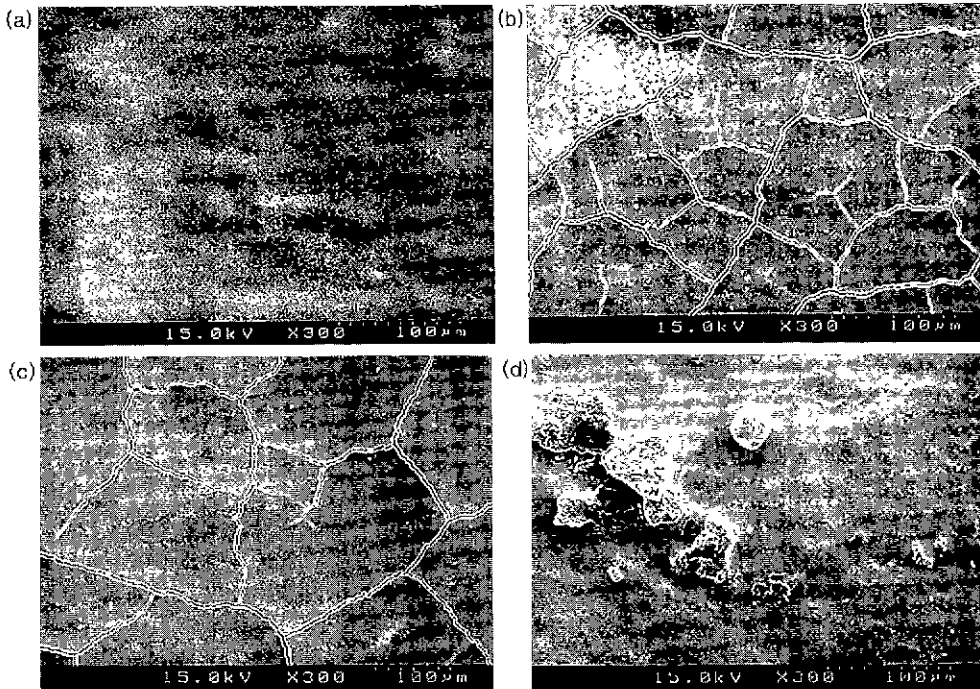


Fig. 4. SEM micrograph of surface of YSZ green films formed by EPD at 0.069 mA/cm² for 30 s in (a) ethanol suspension, (b) aqueous suspension and for 300 s in (c) ethanol suspension and (d) aqueous suspension. All slurries were 0.25 vol% suspension.

계 용액에서 본바와 같이 300초 이상에서 무게감소 원인은 심한 전극반응에 의해서 막형성이 방해되었기 때문임을 알 수 있다. 300초 이상에서는 막이 두꺼워지면서 자중으로 흘러내리는 막의 결합이 발생하는 데 이 또한 막의 무게를 감소시키는 원인이 된다.

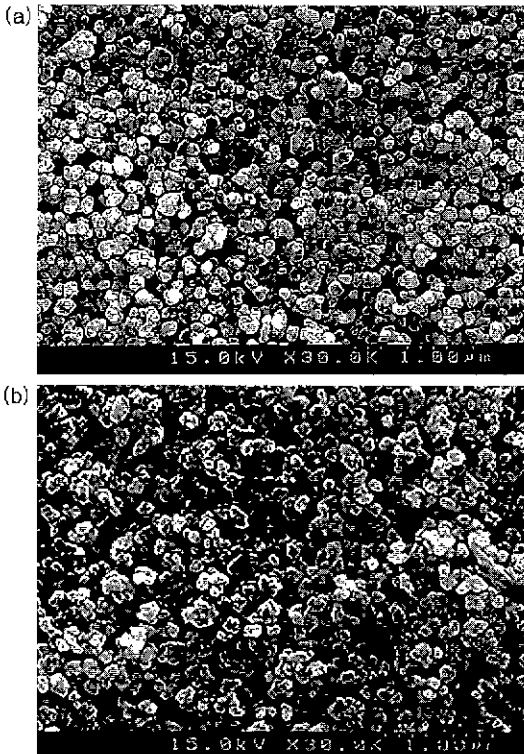


Fig. 5. SEM micrograph of surface of YSZ green films by EPD at 0.069 mA/cm² for 300 s (a) ethanol suspension and (b) aqueous suspension.

Fig. 5는 Fig. 4의 알콜 및 수계 용액에서 0.069 mA/cm²의 정전류를 300초간 인가하여 제조한 건조막의 미세구조 사진이다. Fig. 4(a) 및 (b)의 알콜 및 수계 용액에서 각각 제조한 막의 미세구조에서 보는 바와 같이 알콜계 용액에서 제조한 건조막은 매우 치밀한 반면 수계 용액에서 제조한 건조막은 미세기공이 많음을 볼 수 있다. 건조막의 미세구조가 사용한 용매의 특성에 따라 차이를 보이는 것은 용액과 기판과의 젖음특성과도 관계된다.

Fig. 6은 용액과 기판과의 젖음 특성을 알아보기 위

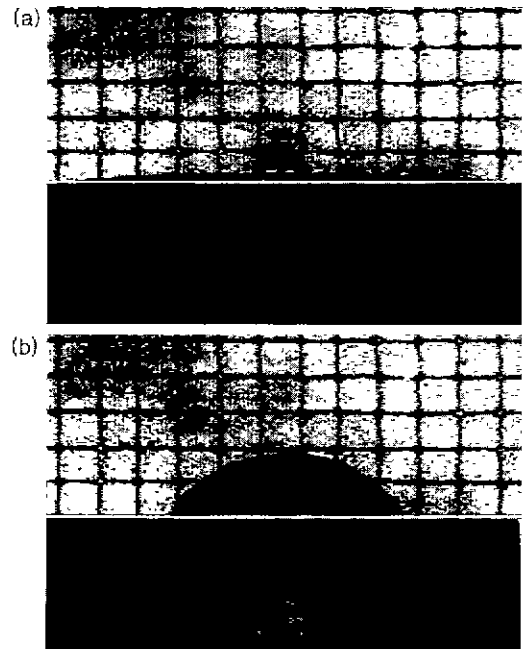


Fig. 6. Wetting behavior of (a) aqueous and (b) ethanol suspension on NiO-YSZ dense substrate.

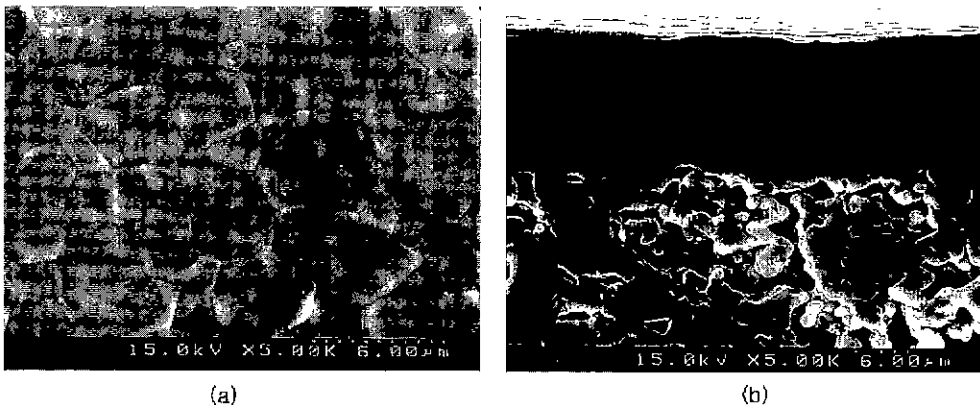


Fig. 7. SEM micrograph of the upper surface and the cross-sectioned surface of YSZ films sintered at 1400°C for 2 h. Sintered films were prepared by EPD for 0.069 mA/cm² for 10 s.

하여 완전 소결한 NiO-YSZ 기판에 대한 알콜 용액 및 수계 용액의 젖음각을 광학 현미경으로 관찰한 결과이다. 알콜 용액(a) 및 수계 용액(b)의 젖음각은 각각 3° 및 53.5°이었다. 기판에 대한 젖음 특성이 용액에 따라 큰 차이를 보이는 것은 물의 표면장력이 78.5 dyne/cm로 알콜의 표면장력 보다 훨씬 큼에 기인한다. NiO와 안정화 지르코니아(YSZ)의 복합체인 기판은 극성이 매우 큰 수계 용액 보다 알콜 용액에서 젖음성이 매우 우수함을 알 수 있다. 젖음성이 우수하다는 것은 분말용액과 기판과의 부착력이 큼을 의미하기 때문에 Fig. 5에서 본바와 같이 수계 용액보다 알콜 용액에서 형성된 막의 미세구조가 더 균일하고 치밀한 것으로 판단된다.

Fig. 7은 알콜 용액에서 정전류 0.069 mA/cm²를 10 초간 인가하여 1400°C에서 2시간 동안 소결하여 제조한 지르코니아 막의 표면(a) 및 단면(b)의 미세구조이다. 지르코니아 박막은 두께 약 6.5 μm의 균일하고 치밀한 전해질 막이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

전착법에 의하여 다공성 NiO-YSZ 기판위에 균일하며 치밀한 지르코니아 막을 제조하기 위하여 용액의 특성이 막의 무세변화화 미세구조에 미치는 영향을 고찰하였다.

극성이 서로 다른 알콜 및 수계 용액에 대하여 시간에 따른 전착막의 무게 키네틱스를 살펴본 결과 Zhang 등이 제안한 전착 모델로부터 얻은 이론치와 큰 차이를 보였다. 이 결과는 전착무게에 영향을 주는 요인이 이론식에 제시된 용액자체의 내부요인인 용매의 유전율 및 점도, 제타전위, 그리고 외부요인인 인가전장 및 시간외에도 다른 요인이 크게 작용함을 알 수 있었다.

전착 초기에 큰 무게증가를 보이는 것은 다공성 기판의 모세관력이 주 요인으로 작용하였다. 특히 수계 용액에서 300초 이상에서 시간이 증가함에 따라 무게 감소를 보이는 것은 막의 결합인 막의 흘러내림과 전극반응에 의하여 막형성이 방해 받은 결과였다. 또한 형성된 막의 미세구조는 용액과 기판의 젖음성에 의해서 영향을 받았다. 표면장력이 높은 수계 용액에서 제조한 막보다 기판과 젖음성이 좋은 알콜 용액으로부터 제조한 전해질막이 보다 균일하고 치밀한 미세구조를 보였다.

감사의 글

본 연구는 KIST의 기관고유과제인 2E15890으로 수행되었기에 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. P. Sarka and P. S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics and Application to Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**(11), 48-51 (1996)
2. Z. Zhang, Y. Huang and Z. Jiang, "Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol media," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7), 1946-1949 (1994).
3. P. Sarka and P. S. Nicholson, "Comments on 'Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol media'," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 3165-3166 (1995).
4. Z. Zhang, "Reply to Comments on 'Electrophoretic Deposition Forming of SiC-TZP Composites in a Nonaqueous Sol media'," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(11), 3167-3168 (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. 김상우, 이병호, 손용태, 송휴섭, "전착법에 의한 다공성 NiO-YSZ 기판위에 SOFC용 전해질 박막제조(I)," *요업학회지*, **36**(5), 521-530 (1999).
7. E. Sluzky and K. Hesse, "Electrophoretic Preparation Phosphor Screens," *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2724-2727(1989).
8. M. Mihailescu, M. Emandi, V. Vancea and M. Murcu. "Electrophoretic Behavior of Ceramic Sanitary Ware Slips," *Interceram.*, **40**, 165-170(1991).
9. C T Chu and B. Dunn, "Fabrication of TBa₂Cu₃O_{7-x} Superconducting Coatings by Electrophoretic Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 492-494(1989).
10. V. A. Lamb and H. I. Salmon, "Electrophoretic Deposits of Barium Titanate," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **41**, 781-782(1962).
11. A. V. Zagnik'ko, I. S. Il'inskaya, N. M. Trotsenko, V. I. Uvarov and V. G. Gnedenko, "The Electrophoretic Velocity and Deposition of Particles of Finely Dispersed Ceramic Powders in Dimethylformamide," *Colloid Journal.*, **60**(3), 284-288(1998)
12. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).