

동결건조공정을 이용한 다공성 세라믹스의 미세구조 제어

황해진[†] · 문지웅*

인하대학교 신소재공학부

*요업(세라믹)기술원

(2003년 12월 17일 접수; 2003년 12월 24일 승인)

Microstructure Control of Porous Ceramics by Freeze-Drying of Aqueous Slurry

Hae Jin Hwang[†] and Ji-Woong Moon*

School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received December 17, 2003; Accepted December 24, 2003)

초 록

수계슬러리의 동결건조 공정을 이용하여 배향성 기공을 갖는 NiO-YSZ 지지체를 제조하였다. 슬러리의 동결과정에서 형성된 얼음 결정은 진공건조 과정을 거치면서 승화되어 그 자리에 기공을 형성하였으며, 열전달 방향과 속도를 조절함으로써 얼음결정의 성장을 제어할 수 있음을 알 수 있었다. 제조된 NiO-YSZ 지지체는 배향성을 가진 거대(macro) 기공과 함께 표면에는 미세기공이 존재하는 독특한 기공구조를 형성하였다. 이것은 동결과정에 있어서 성형체의 위치에 따라 얼음의 성장속도가 다르기 때문에 발생하는 현상으로 생각된다. 얼어진 다공체 표면에 YSZ 슬러리를 dip 코팅하여 막을 형성한 후 1400°C에서 동시소성(co-firing)하여 다공성 NiO-YSZ 지지체의 표면에 치밀한 YSZ 막이 코팅된 bilayer 제조에 성공하였다.

ABSTRACT

In this study, we proposed new forming process for a porous ceramic body with unique pore structure. A tubular-type porous NiO-YSZ body with radially aligned pore channels was prepared by freeze-drying of aqueous slurry. A NiO-YSZ slurry was poured into the mold, which was designed to control the crystallization direction of the ice, followed by freezing. Thereafter the ice was sublimated at a reduced pressure. SEM observations revealed that the NiO-YSZ porous body showed aligned large pore channels parallel to the ice growth direction, and fine pores are formed around the outer surface of the tube. It was considered that the difference in the ice growth rate during the freezing process resulted in such a characteristic microstructure. Bilayer consisting of dense thin electrolyte film of YSZ onto the tubular type porous body has been successfully fabricated using a slurry-coating process followed by co-firing. It was regarded that the obtained bilayer structure is suitable for constructing electrode-support type electrochemical devices such as solid oxide fuel cells.

Key words : Freeze-drying, Porous body, NiO-YSZ, Porosity, Thin film, Bilayer, SOFC

1. 서 론

개기공(open pore)을 갖는 세라믹 다공체는 촉매용 담체, 오염물질 제거용 필터, 막 반응기, 고체산화물 연료전지의 전극지지체 등과 같은 환경/에너지 분야에서 폭 넓게 활용되고 있으며 앞으로도 다양한 형태의 응용이 기대된다. 이와 같은 세라믹 다공체는 유체 투과에 대한 저항(압손)이 적고 큰 비표면적을 가지는 것이 유리하며 다공체의 성능을 향상시키기 위해서는 개기공/폐기공 비, 비

표면적, 기공크기와 같은 미세구조를 다공체의 용도에 맞게 적절히 조절할 필요가 있다.

현재 세라믹 다공체의 제조는 (1) 유기 폴리머(임자상 또는 섬유상)와 같이 고온 열처리 과정을 거쳐 분해됨으로써 소결체 내에 기공을 형성하는 물질(기공전구체)을 이용하는 방법,^{1,2)} (2) 하니컴 구조체와 같이 압출성형법을 이용하여 거시적으로 배향성이 뛰어난 다공체를 얻는 방법^{3,4)} 등이 시도되고 있다. 한편, 세라믹 다공체를 막 반응기, 전극지지체 고체산화물 연료전지의 지지체, 전기화학 디바이스 등 기공을 통한 물질의 확산 및 이동이 중요한 분야에 응용하기 위해서는 배향성이 뛰어난 개기공과 미세 기공이 동시에 필요하다. 여기서 배향성을 가진 기공은 유체의 흐름 통로로서의 역할을 하게 될 것이며,

[†]Corresponding author : Hae Jin Hwang
E-mail : hjhwang@inha.ac.kr
Tel : +82-32-860-7521 Fax : +82-32-862-4482

미세한 기공은 전기화학적 반응의 활성점을 제공하게 된다. 특히, 고체산화물 연료전지용 전극지지체의 경우 다공질 지지체 표면에 YSZ와 같은 전해질의 막을 형성해야 하기 때문에 거시적인 배향성 기공과 미세한 표면 기공을 동시에 갖는 다공체 제조기술의 개발이 요구된다.

최근 Fukasawa 등은 동결건조법을 이용하여 50% 이상의 개기공률을 갖고 기공크기가 수 μm 인 배향성 거대 기공을 형성하는 기술을 발표한 바 있다.⁵⁾ 이 방법은 (1) 수계 세라믹 슬러리를 일방향으로 동결시키는 공정(얼음의 일축 방향 동결 공정)과 (2) 일방향으로 성장한 얼음 결정을 건조(승화)시키는 공정(건조 공정)을 거쳐 배향성 기공을 형성하는 새로운 다공체 제조 프로세스이다. 기공은 일방향으로 성장하는 얼음 결정이 승화된 자리에 형성된다. 동결 건조법에 의한 성형체 제조는 성형 단계에서 이미 거대 기공이 형성되기 때문에 소결 후에도 기공은 소멸되지 않고 남아있게 되며, 기공전구체를 사용하지 않는 세라믹 다공체 제조 프로세스로 주목을 받고 있다. 특히 기공률 및 기공크기를 슬러리의 농도, 동결 온도와 같은 공정 인자로 쉽게 제어할 수 있다는 특징을 갖고 있다.

본 연구에서는 동결건조법을 이용하여 배향성 기공과 미세한 기공을 동시에 갖는 NiO-YSZ 다공질 지지체를 제조하고, 기공 구조와 크기에 미치는 슬러리 중의 물 함량의 영향에 대하여 연구하였다. 또한, 슬러리 dip 코팅법과 동시에 소성법을 이용하여 지지체 표면에 치밀한 YSZ 박막이 코팅된 NiO-YSZ/YSZ bilayer를 제조하고 그 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험방법

NiO (Kojundo Chemicals Lab Co., Ltd., Japan)와 YSZ (8 mole% Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 , TZ8YS, Tosoh Co., Ltd., Japan) 분말을 볼밀에서 ZrO_2 볼, 분산매(증류수), 분산제 (Alon A-6114, Toa-Gosei Chemicals, Japan)를 함께 넣고 습식 혼합하였다. 본 실험에서는 고체함량이 30, 40, 50 vol %로 조절된 3종류의 수계 슬러리를 준비하였다. 언어진 슬러리를 진공 탈포(de-airing)한 후에 특수 제작된 테플론 및 금속제의 몰드에 부은 후 -30°C 로 설정된 에탄올 bath에 넣어 슬러리를 동결하였다. Fig. 1에는 본 실험에서 사용한 동결용 몰드의 구조를 도식적으로 나타내었다. Fig. 1(a)는 디스크 형태의 성형체를 제조하기 위한 몰드로서 금속제 하부 몰드와 실린더 형태의 테플론제 상부 몰드를 사용함으로써 열이 금속제 하부 몰드를 통해서만 잘 전달되도록 설계되었다. 한편 Fig. 1(b)는 실린더 형태의 금속제 상부 몰드와 테플론제 하부 몰드로 구성되어 있고 테플론 봉을 상부 몰드의 중앙에 배치함으로써 튜브 형태의 성형체를 제조하기 위한 몰드설계를 나타내고 있다. Fig. 1(a)와는 달리 열은 금속제 상부 몰드를 통해서

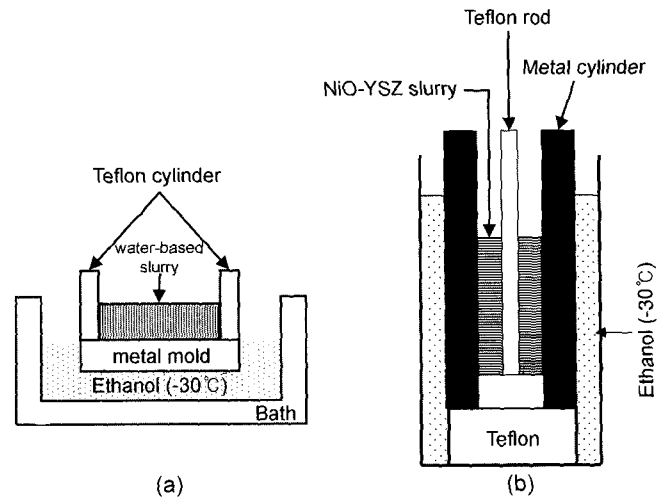


Fig. 1. Schematic illustration of the disk-type mold (a) and cylinder-type mold (b) used in freezing of water-based NiO-YSZ slurry.

몰드 바깥쪽에서 테플론 봉 쪽으로 전달된다. 일반적으로 얼음결정은 열이 전달되는 방향에 평행한 방향으로 성장하게 되며 Fig. 1(a)의 경우는 두께 방향으로 배향된 기공을 갖는 디스크 형태의 성형체를, Fig. 1(b)의 경우는 방사형으로 배향된 기공을 갖는 튜브 형태의 성형체를 제조하는 것이 가능하다.

동결 후 얼음 결정을 포함한 세라믹 성형체는 몰드로부터 분리한 후 진공 하에서 12시간 동안 건조하였다. 건조 과정 중 얼음결정은 승화되어 얼음 결정 자리에 기공이 형성됨을 알 수 있었다. 얼음의 제거과정이 승화에 의해서 일어나기 때문에 일반적인 건조에서 발생하는 모세관력에 의한 성형체의 파괴변화는 거의 없었으며, 따라서 세라믹 성형공정에서 흔히 발생하는 불균일 건조에 의한 균열발생 및 뒤틀림 현상은 일어나지 않았다. 성형체는 건조 후 1000°C , 2시간 동안 열처리 하였다. Fig. 2는 동

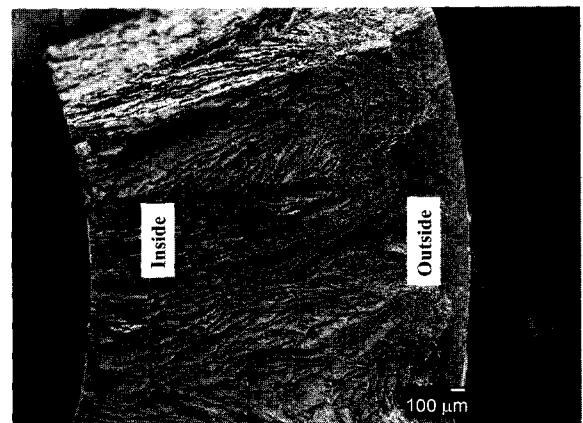


Fig. 2. Photograph of cross-section of NiO-YSZ tube showing radially aligned pore channels from the inside toward outside.

결 건조법에 의해 제조된 NiO-YSZ 다공체 튜브에서 관찰되는 전형적인 미세구조를 나타내는 SEM 사진이다. 그림에서와 같이 약 수 μm 의 크기를 갖는 거대 기공이 튜브의 두께 방향으로 배향되어 존재함을 알 수 있었으며 이는 슬러리의 동결 과정에 있어서 얼음 결정이 튜브의 바깥쪽에서 중심을 향하여 안쪽으로 성장하였음을 알려 주고 있다. YSZ 막 제조용 슬러리는 용매로 톨루엔, 분산제로 KD-1(ICI Chemicals, Co., Ltd., UK)을 2 wt% 첨가하여 제조하였으며, 1000°C에서 예비 소결한 동결건조된 지지체를 YSZ 슬러리에 dipping과 건조과정을 5회 반복하여 YSZ의 막을 형성시켰다. YSZ 막이 코팅된 NiO-YSZ 튜브를 공기 중 1400°C에서 5시간동안 소결하였으며, 소결된 NiO-YSZ 튜브를 900°C에서 2시간동안 수소 분위기에 환원하여 Ni-YSZ 서멧(cermet)을 제조하였다. 성형체 및 소결체 밀도는 아르키메데스 원리에 의해 측정하였다. 시편의 미세구조는 주사 전자 현미경(SEM, Model JSM-5600, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

동결건조에 의한 성형은 corn starch, graphite, carbon black와 같은 기공전구체를 태우는 과정을 거치지 않고도 높은 기공률을 얻을 수 있다는 것이 확인되었다. 기존의 공정들은 기공형성을 위하여 전구체를 태우는 과정에서 성형체의 파손, 변형 뿐만 아니라, 환경오염 유발 등의 문제가 발생 할 수 있기 때문에, 동결건조에 의하여 기공을 형성하는 것은 환경친화적인 다공체 형성공정이라고 할 수 있다.

Fig. 3에는 동결건조법으로 제조한 NiO-YSZ 복합체의

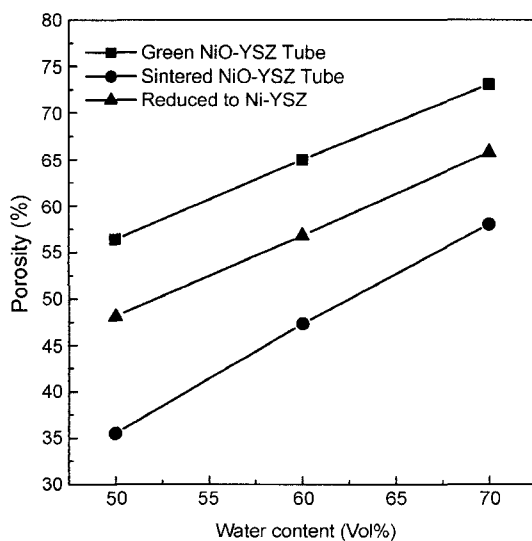


Fig. 3. Porosity of the support prepared by freeze-drying process as a function of water content in the slurry.

성형체, 소결체 및 환원(NiO→Ni) 시편의 기공률과 슬러리의 수분함량과의 관계를 나타내었다. 그림에서와 같이 1000°C에서 예비 소결한 시편의 기공률은 55~75%였으며, 소결 후(1400°C)에도 35~60%의 높은 기공률을 갖는 NiO-YSZ 소결체를 제조할 수 있었다. 또한 소결된 시편을 900°C의 수소 분위기에서 NiO를 Ni로 환원하여 제조된 Ni-YSZ cermet의 경우, 48~65%의 기공률을 나타냄을 알 수 있었고, 이는 전극 지지형 고체 산화물 연료전지(SOFC)용 전극 지지체로서 충분한 가스 투과성을 기대되는 높은 기공률이다. 시편의 기공률은 모든 시편에 대하여 슬러리의 수분 함량(슬러리 밀도의 감소) 증가에 따라 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있었다. 이는 성형체 및 소결체의 기공률을 슬러리의 수분 함량 조절로 간단히 제어할 수 있다는 사실을 의미한다.

동결 건조를 이용한 성형의 또 다른 특징은 연속적으로 성장된 얼음이 기공으로 바뀌기 때문에 기공의 배향성, 연결성이 우수하여 전체기공률 대하여 개기공이 차지하는 비율이 높다는 점이다. 저자들에 의한 예비 실험 결과, 수분함량이 73% 및 60%인 슬러리를 동결하여 제조한 소결체의 개기공/전체기공의 비는 각각 100%, 98% 수준임을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 기공전구체를 사용하여 제조한 다공체를 동일 온도에서 소결한 경우의 개기공/전체기공의 비(약 70%)를 크게 상회하는 결과이다. 다공체의 가스투과성은 전체기공률보다는 개기공률 비율과 기공의 연결도가 중요한 인자임을 고려한다면, 동결 건조법으로 제조된 NiO-YSZ 다공체의 경우 매우 우수한 가스투과 특성이 기대된다.

Fig. 4는 서로 다른 수분 함량을 가진 슬러리로 부터 동결 건조법으로 제조된 NiO-YSZ 튜브의 안쪽 표면(inner surface)의 미세구조를 나타내는 SEM 사진이다. 시편은 동결 건조 후 1000°C와 1400°C에서 각각 예비 및 본 소결을 행하였다. 모든 조건에서 얼음이 제거된 자리에 기공이 형성되어 있음을 알 수 있었으며, 기공의 크기는 슬러리중의 물 함량이 높아짐에 따라 증가되었다. 일반적으로 동결 건조법으로 제조된 다공체의 미세구조는 수계 슬러리의 동결 과정에서 얼음 결정이 성장함에 따른 세라믹 분말의 재배열 정도(degree of rearrangement)에 지배된다. 그러므로 물 함량이 높은 슬러리로 제조한 성형체는, 기공률이 높을 뿐만 아니라, 얼음 결정이 크게 성장하기 때문에 기공의 크기도 크다. 물 함량이 낮은(고체 함량이 높은) 슬러리의 경우에는 얼음결정의 성장이 분말과 얼음의 접촉 빈도가 증가로 방해를 받기 때문에, 상대적으로 크기가 작은 기공이 형성된다.

Fig. 2와 같이 얼음 성장 방향으로 거대 기공이 배향된 미세구조와, 튜브의 바깥쪽 표면에 미세한 기공이 형성된다는 사실은 동결 건조법에 의해 제조되는 다공체에서 발견되는 흥미로운 현상이다. Fig. 5에는 NiO-YSZ 튜브 단

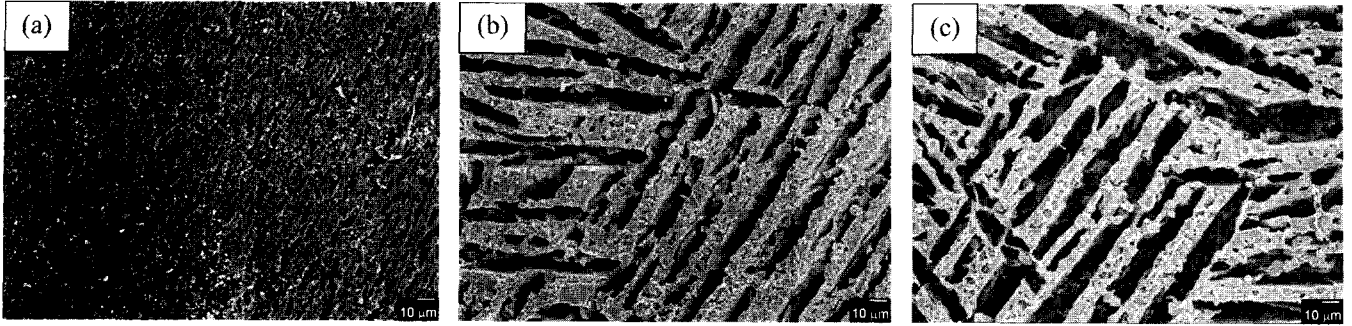


Fig. 4. SEM micrographs of the inner surface of NiO-YSZ tube sintered at 1400°C for 5 h with different water content in freezing slurries : (a) 50 vol%, (b) 60 vol%, and (c) 70 vol%.

면의 미세구조 사진을 나타내었다. 모든 시편은 1400°C에서 5시간동안 소결하였다. 그림에서 오른쪽 표면이 튜브의 바깥쪽 면이고 얼음 결정은 바깥쪽 면에서 안쪽(왼쪽)으로 성장하였다. 얼음성장 방향을 따라서 배향성 기공이 형성됨을 알 수 있으며, 바깥쪽 표면 부근에는 직경이 10 μm 이하의 직경을 갖는 미세한 기공이 존재하였다. 이러한 미세 기공층의 두께는 슬러리의 물 함량이 감소하면, 즉, 고체함량이 증가함에 따라 증가됨을 확인 할 수 있었다.

이러한 미세 기공층의 형성은 슬러리의 동결 과정 중의 얼음 결정 형성 속도 차에 기인한 현상이라고 생각된다. 슬러리의 동결은 Fig. 1(b)에서 나타낸 실린더 형태의 금속 상부 실린더의 안쪽 면과 슬러리가 접촉한 부분에서 시작된다. 동결의 초기 단계에서는 슬러리와 금속제

몰드 사이의 열전달이 충분히 빠르기 때문에 얼음 형성은 극단적으로 빠르게 진행되어 상부 금속 몰드의 안쪽면에 접촉된 슬러리는 급속하게 동결된다. 이것은 얼음 결정이 성장함에 따라 슬러리 중에 분산된 분말이 재배열할 수 있는 시간적 여유가 거의 없다는 사실을 의미하며, 결과적으로 슬러리중의 물과 세라믹 분말의 분산구조를 거의 유지한 상태에서 입자와 입자사이에 미세한 얼음 결정이 형성된다. 결국 동결 후 진공건조 과정에서 이 얼음이 승화되면 튜브의 바깥쪽 면에 미세 기공층이 형성된다. 그러나 얼음이 형성되면 얼음 결정이 금속 몰드로부터의 열전달을 방해하기 때문에 슬러리의 동결 속도는 얼음 결정의 두께가 증가됨에 따라 급속히 감소된다. 따라서 슬러리에 분산된 고체 입자는 재배열에 필요한 충분한 시간이 부여되며 배향성이 향상된 얼음 결정이 튜

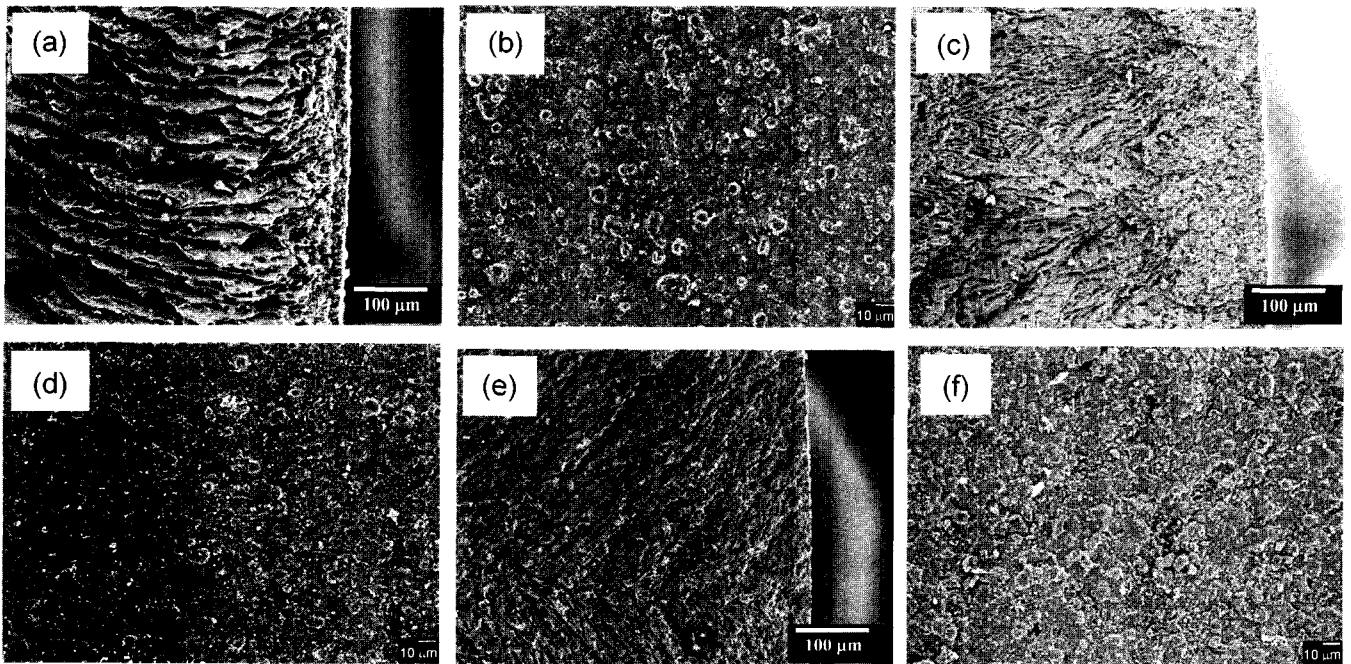


Fig. 5. SEM micrographs of the cross section (left) and the outer surfaces (right) of NiO-YSZ tube sintered at 1400°C for 5 h with different water content in freezing slurries : (a), (b) 50 vol%, (c), (d) 60 vol%, and (e), (f) 70 vol%.

브의 바깥쪽에서 안쪽방향으로 서서히 성장한다. 즉, 얼음 결정이 크게 성장할 수 있는 조건에서는 주로 거대한 배향성 기공이 형성되며, 동결속도가 빨라 작은 얼음결정이 동시에 생기는 조건에서는 주로 미세 기공이 형성된다. 또한 슬러리의 물 함량이 적을수록 얼음이 하나의 큰 결정 형태로 성장하기 어렵기 때문에 Fig. 5(a), (c), (e)에 나타난 것과 같이 슬러리의 고체함량이 높을수록 미세기공 층의 두께가 증가한다.

튜브 표면에 미세한 기공이 존재하는 것은 그 위에 치밀한 고체전해질 막을 코팅해야 하는 다공성 지지체/전해질 막 bilayer의 제조에 매우 효과적이다. YSZ 막을 슬러리 코팅하는 경우에, 다공체 표면에 미세 기공층이 존재하면, 거대기공에 비하여 상대적으로 pin-hole이 억제되기 때문에 YSZ 막의 gas tightness의 향상이 기대된다. 또한 이를 SOFC의 전극지지체로 응용할 경우 미세기공의 경우가 기공과 전해질의 접촉 면적이 크기 때문에 전기화학 반응을 위한 활성면적이 증가되어 전극 반응의 과전압(over potential)을 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Fig. 6는 동결 건조법에 의해 제조된 다공체 튜브의 바깥쪽 면에 YSZ 막을 슬러리 dip 코팅에 의해 형성시킨 뒤 1400°C에서 동시소성을 실시한 NiO-YSZ(다공체 튜브)/YSZ(박막) bilayer의 단면 미세구조를 나타내는 SEM사진이다. NiO-YSZ 튜브 제조에 사용되는 수계 슬러리의 물 함량이 높을수록 그 표면에 형성되는 YSZ 막의 두께가 감소하는 경향을 보인다. 다공성 지지체위에 슬러리 코팅으로

형성되는 막의 두께는 지지체의 기공구조에 민감하게 의존한다. 예를 들어, 기공크기는 지지체의 모세관 흡입력에 영향을 미친다. Figs. 3과 4에서 확인할 수 있는 YSZ 막의 두께 차이는, 슬러리 중의 물 함량이 증가함에 따라 지지체의 기공 크기가 증가하기 때문에, 지지체의 모세관력에 의한 착육속도가 줄어들어 dip 코팅시 형성되는 YSZ 막의 두께가 감소한 결과라고 생각된다.

모든 조건에서 NiO-YSZ 다공체 튜브의 표면에 형성된 YSZ 막은 충분히 치밀화 되었으며 pin-hole 등과 같은 결함은 발견되지 않았다. YSZ 막의 미세구조 사진으로부터 슬러리의 수분 함량이 증가함에 따라 YSZ 박막의 밀도가 약간 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 일반적으로 서로 다른 2층을 동시 소성 할 때는, 기관의 수축률이 막의 수축률 보다 약간 큰 것이 제한소결(constrained sintering)현상을 최소화 할 수 있는 방법이다.⁶⁾ NiO-YSZ 성형체 튜브의 기공률은 수분 함량의 증가에 따라 증가하며(Fig. 3) 일반적으로 성형체의 기공률이 클수록 소결시의 수축률이 다소 증가하기 때문에, NiO-YSZ 지지체 표면에 코팅된 YSZ 막의 밀도가 향상된 것으로 생각된다.

4. 결 론

동결 건조법을 이용한 세라믹 다공체 제조 공정은 다음과 같은 장점을 갖는 새로운 형태의 성형공정으로 기대된다.

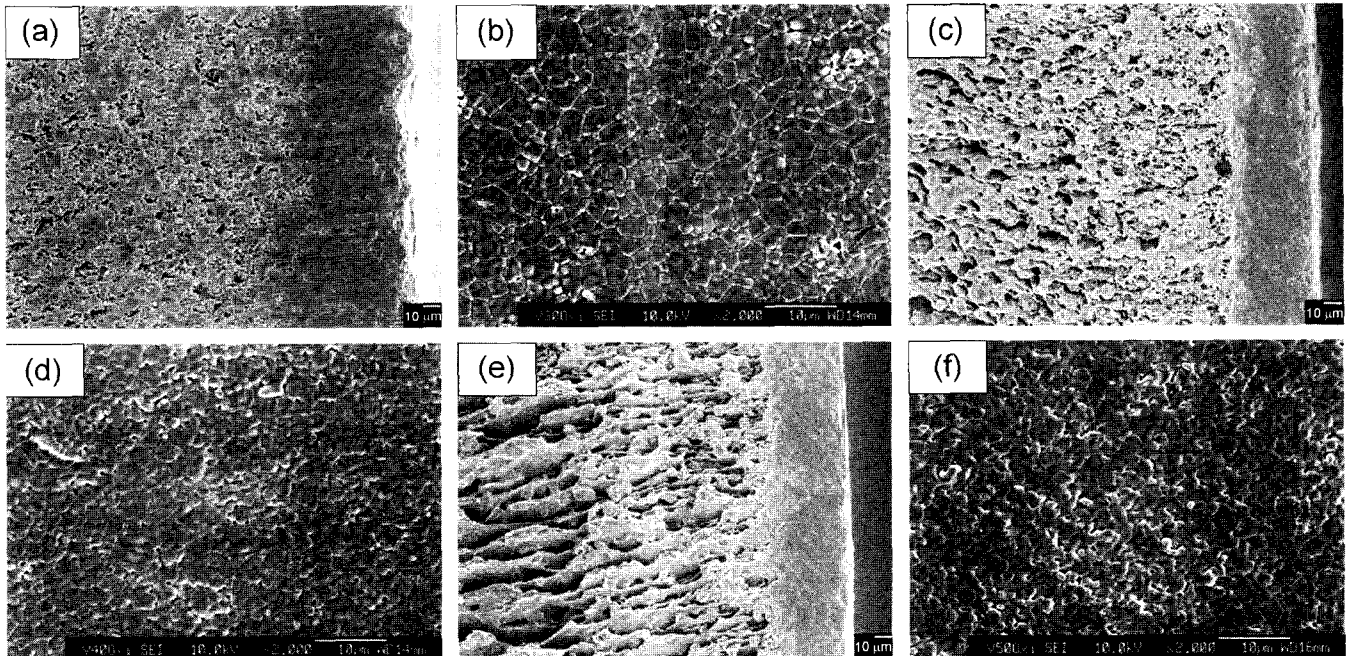


Fig. 6. SEM micrographs of the cross section (left) and YSZ thin film surfaces (right) of NiO-YSZ support tube slurry coated with YSZ electrolyte co-fired at 1400°C for 5 h with different water content in freezing slurries : (a), (b) 50 vol%, (c), (d) 60 vol%, and (e), (f) 70 vol%.

1. 기공전구체를 사용하지 않기 때문에 탈지과정이 필요 없는 환경친화적 다공체 제조 프로세스이다.
2. 슬러리의 수분함량을 조절함으로써 최종 소결체의 기공률과 크기를 제어하는 것이 가능하다.
3. 슬러리 동결 시 사용하는 몰드의 설계를 적절히 고안함으로써 다양한 형태의 성형체 제조가 가능하다.
4. 배향성 거대 기공과 미세 기공을 동시에 형성할 수 있는 등 독특한 미세구조를 갖는 성형체를 제조할 수 있다.
5. 가스 투과율과 촉매활성이 뛰어난 다공성 지지체의 제조가 가능하다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음(INHA-30353-01).

REFERENCES

1. F. F. Lange and K. T. Miller, "Open-Cell, Low-Density Ceramics Fabricated from Reticulated Polymer Substrates," *Adv. Ceram. Mater.*, **2** [4] 827-31 (1987).
2. P. Sepulveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **76** [10] 61-5 (1997).
3. N. Miyakawa, H. Sato, H. Maeno, and H. Takahashi, "Characteristics of Reaction-Bonded Porous Silicon Nitride Honeycomb for DPF Substrate," *JSAE Review*, **24** [3] 269-76 (2003).
4. P. Bardhan, "Ceramic Honeycomb Filters and Catalysts," *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.*, **2** [5] 577-83 (1997).
5. T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, and S. Kanzaki, "Synthesis of Porous Ceramic with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [1] 230-32 (2001).
6. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [5] 563-88 (1993).