

유기 용매 혼합비에 따른 고체산화물 연료전지 전해질 지지체용 세라믹 그린 시트성형 및 소결 특성

문봉화¹, 이경민¹, 임경태², 이충환², 이현용³, 윤중락^{1,a}

¹ 삼화콘덴서공업(주) 연구소

² 케이세라셀(주)

³ 명지대학교 전기공학과

Ceramic Green Sheet and Sintering Properties on Solvent Mixture Rate of Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells Fabrication

Moon Bong-Hwa¹, Kyung-Min Lee¹, Kyoung-Tae Lim², Chung-Hwan Lee²,
Heun-Young Lee³, and Jung-Rag Yoon^{1,a}

¹ R&D Center, Samwha Capacitor Co. Ltd., Yongin 449-884, Korea

² R&D Center, K-Ceracell Co. Ltd., Daejeon, 305-500, Korea

³ Department of Electrical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received April 6, 2012; Revised May 3, 2012; Accepted May 10, 2012)

Abstract: The properties of green sheet were investigated in order to understanding an effects of organic solvent mixture ratio for solid oxide fuel cells fabrication. The purpose of this work is to optimize the slurry condition using the design of experiment to improve green sheet properties. The elongation increased with increasing amount of binder and solvent. With increasing amount of solvent, the air permeability increased but the tensile strength decreased. The best properties of the green sheet appeared amount of the binder 17 wt%, solvent 35 wt% and powder 48 wt%. The optimum condition of green and sintered density for solid oxide fuel cells fabrication was obtained in the sample pressured at 800 kgf/cm².

Keywords: Green sheet, Design of experiment, Elongation, Solid oxide fuel cell

1. 서 론

제 3세대 연료전지라 불리는 고체산화물 연료전지 (solid oxide fuel cell, SOFC)는 600~1,000°C의 고온에서 작동되는 연료전지로서 주로 세라믹 재료로 구성되어 있다. SOFC는 200°C 이하의 온도에서 작동되는 인산 연료전지, 고분자전해질 연료전지와는 달리

고가 백금 촉매를 사용하지 않고도 반응을 가속화시킬 수는 장점을 가지고 있다. 특히, 내부 개질이 가능하여 천연가스, LPG 등의 가스원료 뿐만 아니라 석유와 같은 액체 연료를 사용할 수 있고 양질의 폐열을 이용한 배열회수 및 복합발전이 가능하여 전체 발전 시스템 효율을 향상시킬 수 있다 [1,2]. 일반적인 SOFC 단위전지의 구성 요소는 전해질의 두께와 지지체의 종류에 따라 전해질 지지체 또는 전극지지체 셀로 구분된다 [3,4]. SOFC에서 전해질은 공기극의

a. Corresponding author; yoonjungrag@yahoo.co.kr

산소 환원에 의해 생성된 산소이온을 연료극에서 산화반응을 위해 전달하는 이온전도체의 역할과 공기와 연료를 분리하는 분리막 기능을 동시에 수반한다. 대표적인 전해질 물질로는 이트리아 안정화 지르코니아 (yttria stabilized ZrO₂, YSZ)가 있으며 높은 이온 전도도, 전극과의 안정성이 우수하여 많이 적용되고 있다. YSZ는 전자 전도가 없는 순수한 산소이온 전도 세라믹 재료로서 ZrO₂에 Y₂O₃가 치환되면 결정구조에 산소이온이 부족한 결함이 존재하게 되고 산소이온 공공에 의하여 산소이온을 전달한다. 산소이온 전도도는 미세구조, 조성 및 제조 공정에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. YSZ 지지체를 전해질로 이용하면서 전기전도도 향상을 위하여 조성 및 미세구조 제어뿐만 아니라 전해질의 두께를 감소시켜 저항을 낮추려는 연구를 하고 있다 [5]. 평판형 전해질 지지체를 치밀화하면서 두께를 낮출 수 있는 기술로는 세라믹 공정을 적용한 테이프 캐스팅법, 스크린 프린트법, 슬러리 코팅법과 박막 공정의 CVD법, RF-sputtering법, pulsed laser deposition 등이 적용되고 있다 [6,7]. 테이프 캐스팅법은 얇은 두께로 고품질 대면적의 세라믹 소결체를 제조하는데 저 비용공정으로 산업체에 널리 적용되고 있다. 테이프 캐스팅법에서 결함이 없는 균일한 소결체를 얻기 위해서는 먼저 균일하고 높은 충전밀도를 가지는 그린시트의 제조가 중요하다. 높은 충전밀도를 가지는 그린시트 제조를 위하여 테이프 캐스팅에 적합한 점도, 분산 및 건조 조건에 대한 연구가 필요하다. 특히, 소성 시 수축을 제어하기 위하여 슬러리의 고형분 함량 및 적층 압력 제어에 대한 해석이 진행되고 있다 [8-11]. 본 연구에서는 반응 표면 분석법을 적용하여 분말/바인더/용매비에 따른 슬러리 점도 및 특성을 측정, 분석하였으며 닥터브레이드를 이용하여 그린 시트를 제작하여 그린시트의 기계적 특성을 평가하고 그린시트와 슬러리 간의 관계를 분석하여 최적화하였다. 또한 최적화된 배합비로 적용한 그린시트를 제작, 적층하여 정수압 압착에 따른 압착, 소결 밀도 및 수축율에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 적용된 SOFC 지지체용 분말은 8 mol% Y-ZrO₂ (TZ-8YS, Tohoh. Co, Japan)을 사용하였으며 분말의 특성 평가 결과 분말 크기 D50 : 0.59 μ m, 비표면적은 5.8 m²/g이었다. 균일하고 높은 충전 밀도

Table 1. Experimental plan of slurry compositions.

Composition	Range (wt%)	Target			
		Viscosity (cps)	Airflow Permeability (L/min)	Elongation (%)	Tensile Strength (kgf/cm ²)
Powder	42~55	780	0.7	Max.32	Min. 30
Binder	11~22				
Solvent	30~41				

를 가지는 그린 시트 제조를 위해 선행 연구에서 결정된 최적의 분산제량 0.8 wt%를 첨가하여 용매 내 분말의 분산 안정성을 확보하도록 하였다. 바인더는 polyvinyl butyral 상용바인더 (B74001, Ferro, USA)로써 PVB 함량 36.2%, 톨루엔/에탄올 비 4 : 1, resin/plasticizer 비 1.8, 점도 1,600을 가지는 2 step 바인더를, 분산제는 M1201 (Ferro, USA), 용매로는 단일 용매를 적용한 톨루엔을 사용하였다. 슬러리 실험 조성 범위는 반응 표면 분석법을 적용하여 분말 3인자 혼합물 사용자 설계로 하였으며 표 1에 나타내었다. 슬러리 제조는 분말, 바인더, 용매, 분산제를 동시에 전량 혼합하면 유기물과 분말 입자 간의 우선적 흡착 반응이 발생되어 분산도를 저하시키는 요인이 되므로 분말, 용매, 분산제와 지르코니아 불을 이용하여 1차로 12시간 동안 불밀한 후, 바인더 (100%)를 첨가하여 2차로 12시간 동안 추가로 불 밀링하여 제조하였다. 슬러리는 진공 탈포 및 필터링한 후 닥터브레이드 방식의 테이프 캐스터로 캐스팅 속도 0.6 m/min, 50 μ m의 그린시트를 얻었다. 슬러리 전단응력 및 점도값을 점도계 (DV-III, Brookfield, USA)을 이용하여 전단 속도 (rpm)별 구분 측정하였으며 spindle은 coaxial cylinder type RV-29을 사용하였다. 그린 시트를 4장 적층하여 압착한 후 70 × 70 mm로 절단하여 260°C에서 24시간 탈 바인더 후 1,380°C, 6시간 소결하였다. 압착/소결 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였으며 그린시트의 기계적 특성인 연신율과 인장강도는 복합 만능시험기 (UTM; 3343, Instron, USA)을 이용하여 측정하였다. 그린/소결체의 미세 구조는 SEM (JSM 6360, Jeol)을 이용하여 각 시편을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

분말 입자 응집이 최소화된 고충진 슬러리 제조는 소결 후 결합 없는 고밀도 소체를 형성하는데 중요한 요소이다. 본 실험에서는 제시된 조성 표의 조성 범위에 준하여 제작된 각각의 슬러리에 대한 점도를 측정 rpm을 변화시키며 측정하였고 이때 측정 온도는 20°C이다. 그림 1은 제작된 슬러리들에 대한 점도 (viscosity, cps)에 대해 통계적 방법의 적합도 분석을 실시하였다.

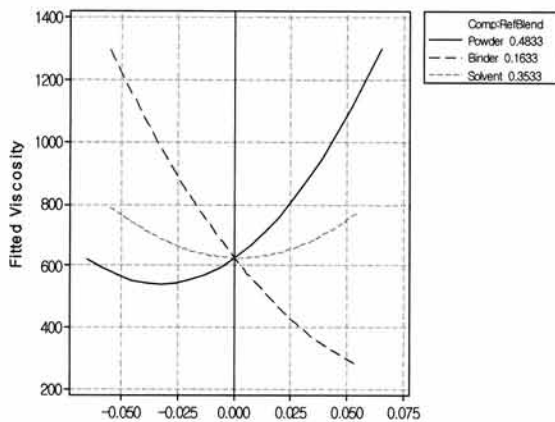


Fig. 1. Response trace plot as a function of slurry viscosity.

분말, 바인더, 용매의 각 성분의 반응이 슬러리 점도에 대해 어떻게 반응하는지 확인하기 위하여 기준 혼합물에 대해 상대적으로 비교한 혼합물의 반응 계적을 확인한 결과로써 점도에 있어 용매의 영향은 상대적으로 적은 반면에 바인더에 의한 영향이 보다 큰 것으로 확인되었다. 용매의 경우 후 작업의 그린 시트의 성형과 관련하여 슬러리에 대한 점도 부여 물성보다는 초기 분산성 향상과 결합제의 적절한 용해도 형성에 의한 분산성 향상의 역할이 더 크기 때문이다. 바인더의 첨가량이 지나치거나 부족하다면 유동 특성이 저하될 수 있으며 특히 과다한 경우에는 후 작업 공정에서의 열처리 바인더 제거 시 어려움이 있으므로 적정 점도를 고려한 유기물 함량의 선정이 중요한 요소이다.

그림 2는 분말, 바인더, 용매에 따른 슬러리 점도를 나타낸 그림으로써 용매보다는 바인더에 의한 변화가 급격함을 보이고 있다. 이는 앞서 반응성 분석의 결과

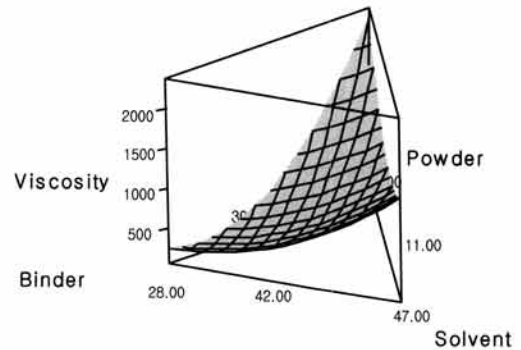


Fig. 2. Slurry viscosity as a function of mixture ratio.

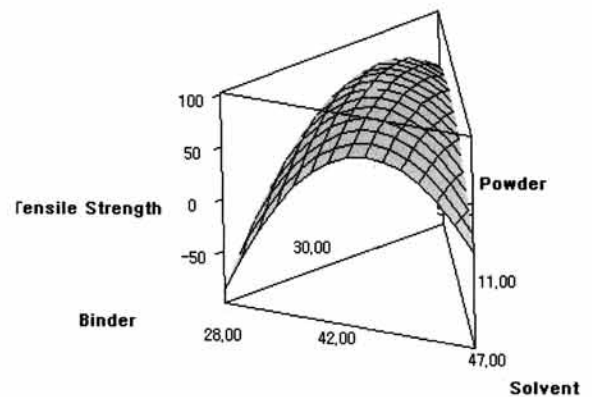


Fig. 3. Tensile strength as a function of mixture ratio.

와 일치하는 것으로써 바인더 증가에 의한 점도 변화 영향이 보다 큼을 확인할 수 있다.

그림 3은 바인더, 용매, 분말에 따른 그린시트의 인장강도 (tensile strength, kgf/mm²)를 나타낸 그림이다. 인장강도는 바인더 변화량에 따른 2차함수의 곡선을 나타내고 있으며, 바인더 함량이 감소함에 따라 강도가 상승하다가 20 wt% 부터 감소하는 경향을 나타내는 반면에 용매에 대한 영향은 상대적으로 적은 것으로 판단된다. 인장강도가 증가하는 원인으로는 바인더 함량의 감소가 분말의 함량의 증가로 연결되고 이로 인하여 충전 밀도의 증가가 되고 분말 입자의 입자 간 거리의 적절성에 의해 일정 영역에서 최대 강도를 보이는 것으로 예상된다. 바인더의 감소 및 분말 함량의 증가가 진행되는 영역에서는 분말 입자들의 표면에 흡착되어 분말들을 결합시키고 공극을

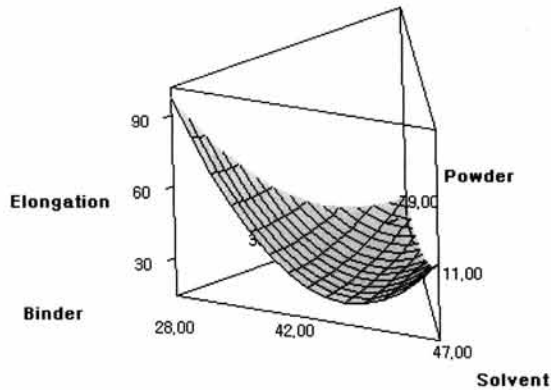


Fig. 4. Elongation as a function of mixture ratio.

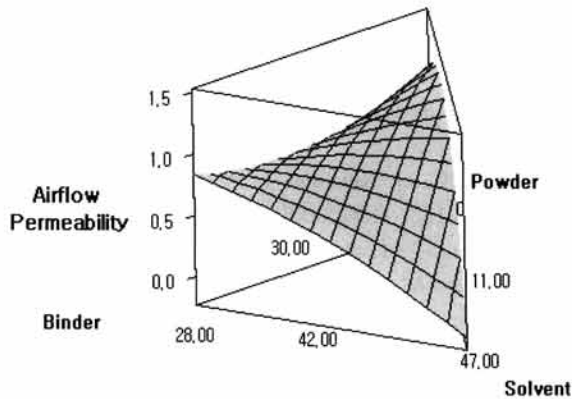


Fig. 5. Air permeability as a function of mixture ratio.

채워 그린 시트의 강도를 유지하는 역할을 하는 바인더의 부족이 발생하여 국부적으로 미결합 분말 및 공극의 발생으로 강도 저하가 발생된다고 판단된다.

그림 4는 바인더, 용매, 분말에 따른 그린시트의 연신율 (elongation, %)을 나타낸 그림으로 바인더 함량이 최대인 점에서 가장 높은 연신율을 보이고 있다.

바인더 대비 분말의 함량이 낮은 영역에서 연신율이 큰 경향을 보이는 것은 바인더의 특성인 입자 간 결합력, 유연성을 갖게 하는 물성이 실험 범위 내의 영역에서 최대화된 결과라고 판단된다. 분말의 함량이 증가한 영역에서는 바인더 함량의 감소로 연신율이 작게 나타나는 경향을 보이고 있으며 연신율의 변화 또한 바인더에 의한 영향 보다는 작음을 확인할 수 있다.

그림 5는 바인더, 용매, 분말에 따른 그린시트의 통기량 (air permeability, L/min)를 나타낸 그림이다.

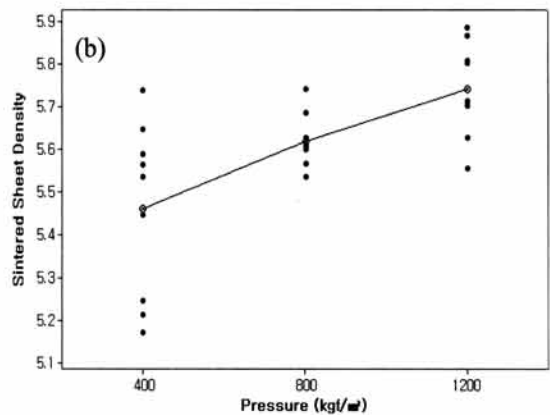
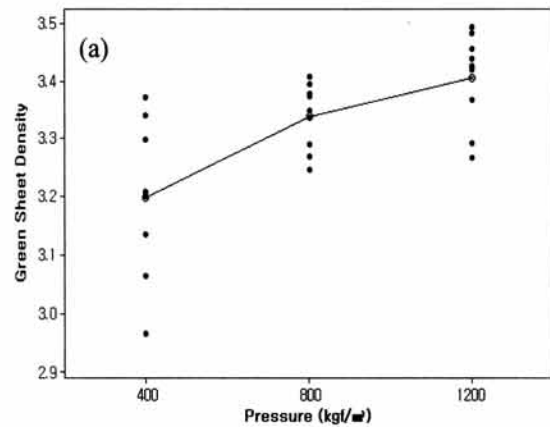


Fig. 6. Green sheet and sintering density as a function of pressure (a) green sheet density, (b) sintered density.

분말의 함량이 높고 바인더의 함량이 낮은 영역에서 증가되는 경향을 보이고 있다. 통기량이 낮으면 그린 시트 적층/정수압 압착에서 층간 기공을 형성하게 되어 국부적 소결체 왜곡 및 적층 결합력의 저하를 발생시킨다. 반면, 통기량이 너무 높을 경우 분말 함량의 감소로 소결 밀도 및 소결체 변형을 유발한다.

그림 6은 반응 표면 분석법을 통한 최적화 영역에서의 바인더 (17 wt%), 용매 (35 wt%), 분말 (48 wt%)에 따른 그린시트의 정수압 압착 압력에 시트 밀도 및 소결 밀도를 나타낸 그림이다.

이때 압력을 가하는 시간은 10분, 온도 70℃ 조건에서 400, 800, 1,200 kgf/cm²의 압력을 가하였다. 압착 압력이 증가함에 따라 시트 밀도 및 소결 밀도의 증가를 볼 수 있으며 산포의 경우에는 800 kgf/cm² 조건에서 안정된 특성을 나타내고 있다.

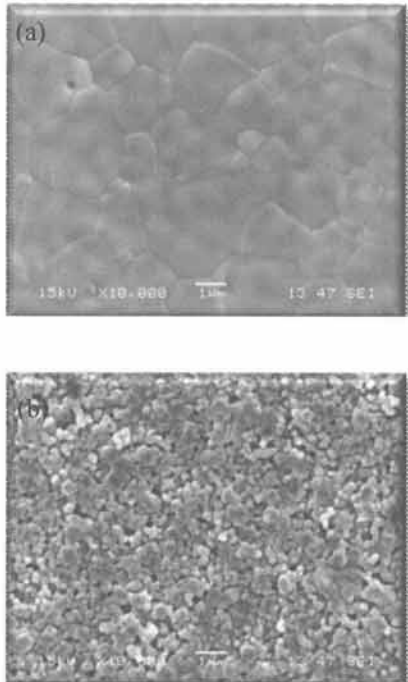


Fig. 7. Microstructure of green sheet and sintering sample. (a) green sheet microstructure, (b) sintering sample microstructure.

그림 7은 그림 6의 조건을 적용한 그린 시트와 소결체의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그린시트의 경우 분말에 바인더가 적절히 분산되어 있음을 볼 수 있으며 통기량 및 연신성과 연관되어 기공의 분포가 적절함을 확인할 수 있으며 소결체의 치밀한 미세구조를 볼 수 있다.

4. 결론

8 mol% Y-ZrO₂ (TZ-8YS, Tohoh. Co, Japan) SOFC 전해질용 세라믹 분말을 적용하여 분말, 바인더, 용매를 변화하여 제조한 슬러리의 통계적 점도 분석

과 이들 슬러리를 이용해 제조한 그린 시트의 인장강도, 연신율 및 그린 압착 밀도, 소결체 밀도 변화 분석 결과를 분석하였다.

반응 표면 분석법을 통한 최적화 결과 바인더 (17 wt%), 용매 (35 wt%), 분말 (48 wt%)에서 우수한 그린시트 특성을 얻을 수 있었으며 그린 시트 밀도 및 소결 밀도에 있어 밀도의 산포는 압력 800 kgf/cm² 영역에서 최솟값을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] H. Moon, S. D. Kim, S. H. Hyun, and H. S. Kim, *Int. J. Hydrog. Energy*, 33, 1758 (2008).
- [2] Z. Wang, J. Qian, S. Wang, and T. Wen, *J. Alloys Comp.*, 437, 264 (2007).
- [3] T. Suzuki, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and M. Awano, *J. Power Sources*, 175, 68 (2008).
- [4] Z. Yang, G. G. Xia, and J. W. Stevenson, *J. Power Sources*, 160, 1104 (2006).
- [5] N. Sakai, T. Horita, Y. P. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, M. E. Brito, H. Yokokawa, and T. Maruyama, *Solid State Ionics*, 176, 681 (2005).
- [6] H. G. Kim, M. S. Koo, J. K. Park, H. Y. Jung, J. S. Kim, H. W. Lee, and J. H. Lee, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 43, 85 (2006).
- [7] H. Moon, S. D. Kim, E. W. Park, S. H. Hyun, and H. S. Kim, *Int. J. Hydrog. Energy*, 33, 2826 (2008).
- [8] J. H. You, D. H. Yeo, J. S. Lee, H. S. Shin, H. G. Yoon, and J. H. Kim, *J. KIEEME*, 19, 1112 (2006).
- [9] H. J. Kwon, H. S. Shin, D. H. Yeo, J. H. Kim, and Y. S. Cho, *J. KIEEME*, 21, 341 (2008).
- [10] J. Y. Kim, S. T. Kim, J. C. Park, and M. J. Yoo, *J. KIEEME*, 21, 236 (2008).
- [11] W. S. Lee, C. H. Kim, M. S. Ha, S. J. Jeong, J. S. Song, and B. K. Ryu, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 42, 132 (2005).