

적층 평판형 SOFC에서 LSM 전극 코팅

이성일¹, 여동훈^{2,a}, 신호순², 윤영수¹

¹ 연세대학교 신소재공학과

² 한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

Coating of LSM Ink in the Layered Planar Type SOFC

Sung-IL Lee¹, Dong-Hun Yeo^{2,a}, Hyo-Soon Shin², and Young-Soo Yoon¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

² KICET, Bio-IT Convergence Center, Seoul 153-801, Korea

(Received March 28, 2012; Revised May 23, 2012; Accepted June 24, 2012)

Abstract: In this study, we have coated the inner surface of YSZ channel using LSM powder ink through depressurization process for making the cathode of a stacked planar-type SOFC module. To coat the surface of YSZ channel uniformly, we tried to find the optimum manufacturing condition for LSM ink. We used four different dispersants (BYK series) and two different solvents (ethanol and DMF) to make the LSM ink. It was revealed that the ink made with the ethanol solvent and the BYK-111 dispersant has the lowest viscosity, relatively low contact angle and most excellent dispersibility. After depressurizing a chamber filled with LSM ink and sintered YSZ channel, we have found that the YSZ channel was uniformly coated with LSM cathode. The LSM ink with 25 vol% BYK-111 showed the most uniform coating.

Keywords: SOFC, LSM ink, Planar type SOFC, Contact angle

1. 서 론

연료전지는 화석 에너지의 대체에너지원으로서 전기화학적으로 효율이 높을 뿐만 아니라 반응생성물이 물이므로 대기 오염이 없는 친환경적인 차세대 에너지원으로 주목받고 있다. 특히, 고체산화물 연료전지 (solid oxide fuel cell, SOFC)는 다른 연료전지와 비교하여 구성이 단순하고, 다양한 연료 (수소, CO, 탄화수소 등)의 사용이 가능하며 고온에서 작동시킬 수 있어 변환효율이 높아 다양한 차세대의 연료전지로 기대되고 있다 [1-3].

SOFC는 일반적으로 단전지의 형태에 따라 평판형과 원통형으로 구분된다. SOFC는 산소이온 전도성이

우수한 지르코니아 (8 mol% Y₂O₃ 안정화 ZrO₂, 8YSZ)를 전해질로 널리 사용하고 있으며, 여기에 공기극 및 연료극이 부착되어 있는 형태를 취한다. 공기극 물질로는 전해질과 비슷한 열팽창계수를 가지며 높은 전기전도성과 8YSZ와의 계면에서 안정성을 가지는 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(LSM), 연료극 물질로는 NiO가 광범위하게 사용되고 있다 [4,5]. 전해질 층이 일반적으로 600°C 이상의 고온에서 이온 전도성이 나타나기 때문에 동작온도가 높아 고온작동에 따른 밀봉재 및 고온용 접속 소재의 안정성 및 신뢰성 확보가 어려워 상용화에 어려움을 겪고 있으므로 작동온도를 낮추기 위한 다양한 시도들이 진행되고 있다 [6-8]. 그리고 최근에 작은 부피에 높은 cell 집적도를 구현하기 위한 새로운 시도로 YSZ 시트를 이용하여 구조체 전체

를 적층하여 일체형으로 소결하는 적층 평판형 SOFC 모듈 구조를 제안하고 이를 구현하기 위한 연구가 보고된 바 있다 [9,10].

적층 평판형 SOFC 모듈은 소성이 된 후에는 구조체를 분해할 수 없기 때문에 전해질의 양면에 인쇄하는 전극을 전해질과 동시에 소성하여야 한다. NiO의 경우는 YSZ와 소성온도도 비슷하고 열팽창계수 또한 근접하므로 동시소성 공정을 통하여 구현 가능하지만, LSM은 1,200°C에서 소성이 이루어지므로 YSZ 구조체의 소성온도인 1,400°C에서 동시 소성하였을 경우 과소결로 인하여 전극 역할을 못하게 된다.

본 연구에서는 적층 평판형 SOFC 모듈의 공기극 전극 구현을 위하여 LSM을 잉크로 제작하여 YSZ 구조체의 채널 내부에 코팅을 하고자 하였다. 채널 내부에 잉크를 도포하게 되면 잉크에 포함된 솔벤트는 건조되면서 날아가고 남아있는 LSM 파우더들이 YSZ 표면에 코팅된다. LSM을 YSZ 표면에 균일하게 코팅하기 위하여 LSM의 합성과 잉크의 제조 및 잉크에 포함된 솔벤트와 분산제가 코팅공정에 미치는 영향에 대하여 관찰하고 잉크 제조를 위한 최적 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

출발물질로 La₂O₃(99.9%, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea), SrCO₃(99.9%, High Purity Materials Kojundo Korea Co. Ltd., Japan), MnCO₃(99.9%, Sigma-Aldrich Co. LLC., America)를 0.8:0.2:1의 비율로 칭량한 후 에탄올(99.5%, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)을 용매로 볼밀을 이용하여 24시간 동안 혼합하였다. 혼합된 출발물질은 100°C 오븐에서 건조하였고 1,150°C에서 1시간 유지하여 LSM을 합성하였다. 합성된 원료는 에탄올과 지르코니아 볼을 넣고 24시간 동안 볼밀한 후 100°C 오븐에서 다시 건조하여 잉크 제조용 LSM 파우더를 제조하였다. 이때 제조된 LSM 분말의 평균입경은 약 1 μm 이었고, 입자의 형상과 입도 분포를 그림 1에 나타내었다.

LSM 분말을 이용하여 잉크를 제조하기 위하여 세라믹 분말로 잉크를 제조할 때 분산성 확보가 용이한 N,N-dimethylformamide(99.8%, Avantor Performance Materials Co. Ltd., U.S.A.) [11,12]와 에탄올 [13]을 솔벤트로 사용하였다. 분산제로는 copolymer acidic 계

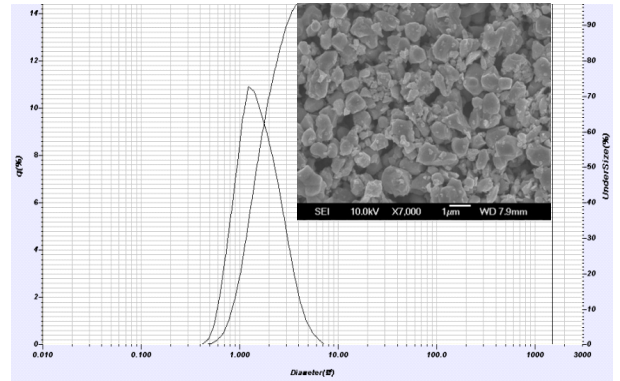


Fig. 1. Particle size of LSM powder.

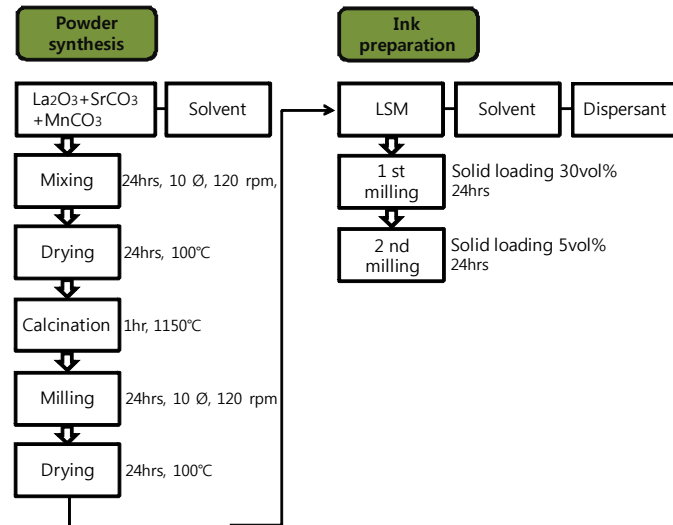


Fig. 2. Flow chart for the LSM ink preparation.

상용분산제인 BYK series(BYK-chemie, Germany) 중 예비 실험을 통하여 4종류를 선정하여 사용하였다. Solid loading 30 vol%에 해당하는 LSM 분말에 솔벤트와 서로 다른 4종류의 분산제인 BYK-111, BYK-180, BYK-425, BYK-2010을 넣고 볼밀을 이용하여 24시간 동안 분산하였다. 1차 밀링한 슬러리를 solid loading 5 vol%의 잉크로 희석시키기 위해 각각의 솔벤트와 분산제를 첨가한 후 24시간 볼밀하여 잉크를 제조하였다.(그림 2)

LSM 잉크 코팅 실험을 진행하기 위한 SOFC 단위 셀의 채널 제조공정을 그림 3에 나타내었다. 테이프 캐스팅 방법으로 제조한 100 μm 두께의 YSZ 그린시트에 폭이 1,000 μm, 길이가 10 mm로 펀칭한 채널용

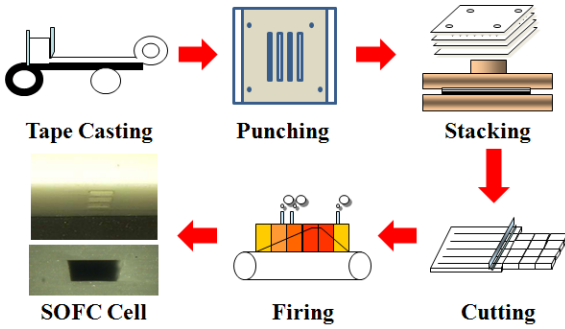


Fig. 3. Fabrication procedure of SOFC cell for LSM ink coating.

시트를 만들고 이들을 각 2장 씩 적층하여 하나의 채널 층을 형성하였다. Pre-lamination을 이용하여 적층 시 채널이 눌리거나 휘는 것을 막기 위해 100 μm 두께 YSZ 그린시트 3장 씩 적층하여 더미층을 만들고 채널의 위, 아래 부분에 위치시켜 적층한 후 1,400°C에서 소결하여 적층 평판형 SOFC 단위 셀의 채널을 제작하였다. 이렇게 얻은 소결체를 LSM 잉크 속에 넣고 감압하여 채널 내부가 LSM 잉크로 채워지게 하고 80°C 건조 오븐에서 2시간 건조한 후 1,200°C에서 1시간 유지시켜 소결하였다. 입도분석기 (LA-950 V2, HORIBA, Japan)와 점도계 (programmable viscometer DVII+ Pro, BROOKFIELD, Canada)를 사용하여 제조된 LSM 분말의 입도 및 점도를 측정하였으며, 점측각 측정기 (FM40 Easydrop standard, KRUSS, Germany)를 사용하여 점측각을 측정하였다. 채널 내부에 코팅된 전극의 미세구조 및 두께를 주사전자현미경 (JSM 6700F, Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

YSZ 구조체 채널 표면에 잉크를 균일하게 코팅하기 위해서는 점도가 낮은 잉크를 잘 분산시키고 세라믹인 YSZ 표면에 잉크가 균일하게 코팅되어야 한다. 따라서 잉크 내에 LSM 분말을 균일하게 분산하는 것이 가장 중요하며, 이를 위해서는 용매의 양, 적절한 분산제의 선정 및 최적의 분산제 함량을 결정하여야 한다. 그림 4는 에탄올 용매에서 4종의 분산제 종류와 함량에 따라 LSM 분말이 분산된 잉크를 제조하고 이들의 점도 변화를 나타낸 것이다. BYK-111

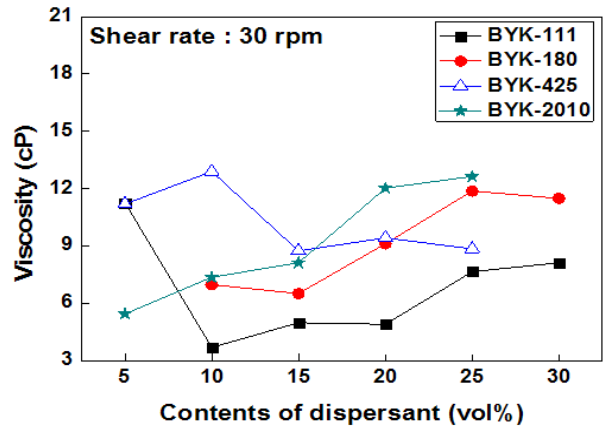


Fig. 4. Viscosity change according to dispersants (BYK-111, BYK-180, BYK-425, BYK-2010) in LSM ink with ethanol as solvent.

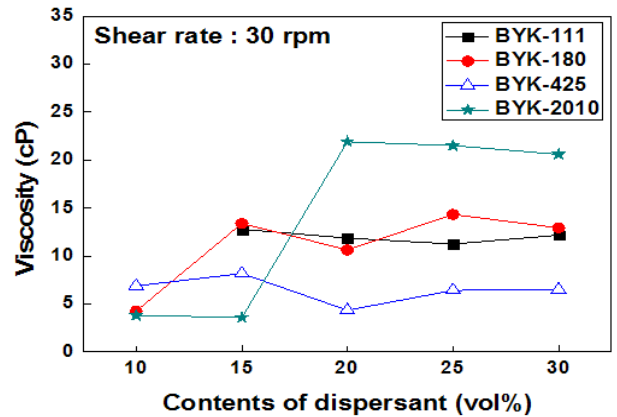


Fig. 5. Viscosity change according to dispersants (BYK-111, BYK-180, BYK-425, BYK-2010) in LSM ink with DMF as solvent.

분산제를 첨가하였을 때 상대적으로 가장 낮은 점도를 나타내어 분산성이 우수한 것으로 판단된다. BYK-111, BYK-180, BYK-425, 및 BYK-2010 분산제를 첨가하였을 경우 10 vol%, 15 vol%, 15 vol%, 및 5 vol%일 때 각각의 분산제에 대해 가장 낮은 점도 값을 나타내었으며 그 이상을 첨가하였을 경우에는 점도 값이 높아지는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 분산제 함량을 변화시켰을 때 일반적으로 나타나는 경향으로 분산제가 분말 입자 표면에 흡착되어 분자사슬을 형성하게 되며 입자 표면에 흡착된 분산제들 간에 입체장에 메카니즘에 의해 입자와 입자 사이의 거리가 충분히 확보되어 낮은 점도값을

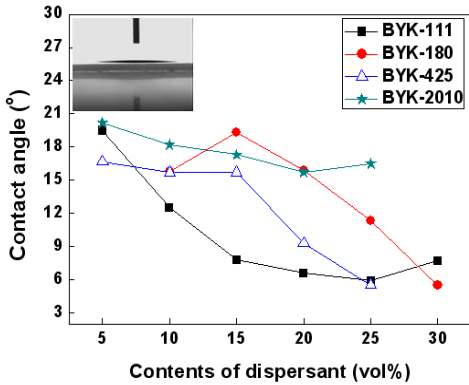


Fig. 6. Contact angle according to dispersants (BYK-111, BYK-180, BYK-425, BYK-2010) in LSM ink with ethanol as solvent.

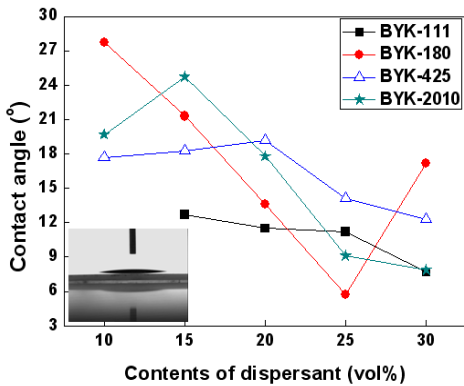


Fig. 7. Contact angle according to dispersants (BYK-111, BYK-180, BYK-425, BYK-2010) in LSM ink with DMF as solvent.

나타낸다. 그러나 분산제가 과잉으로 첨가된 경우 분산제는 분말 입자 표면에 더 많은 분자사슬을 만들고 이들이 서로 꼬이게 되어 분말의 응집을 증가시키고 점도가 증가하게 된다 [14,15]. 그림 5는 DMF 솔벤트의 경우로 LSM 잉크에서 서로 다른 분산제 종류 및 함량변화에 따른 잉크의 점도변화를 나타내었다. LSM 분말의 혼합 비율이 동일하기 때문에 에탄올을 사용하였을 경우와 대체로 비슷한 점도대역을 나타내었으며, BYK-2010을 제외하고는 분산제의 함량변화에 따른 점도변화는 거의 일어나지 않았다. 에탄올과 DMF를 솔벤트로 사용하였을 경우 점도대역은 약 25 cP 이하로 낮은 값을 나타내었고 첨가한 분산제에 따

른 분산성은 양호한 것으로 사료된다.

접촉각 (contact angle)은 고체표면의 젖음성 (wettability)을 나타내는 척도로써, 대부분 고착된 물방울 (sessile drop)에 의해 측정되며 낮은 접촉각은 높은 젖음성을 나타내고 높은 접촉각은 낮은 젖음성을 나타낸다 [16]. LSM 잉크와 코팅되는 YSZ 세라믹과의 접촉각이 작아지면 잉크의 퍼짐성이 좋아지게 되어 세라믹 표면에 코팅되는 LSM 잉크의 코팅 균일성을 확보할 수 있으므로 접촉각이 낮은 분산제를 선정하는 것이 중요하다. 에탄올과 DMF를 솔벤트로 사용하였을 경우 분산제 종류와 함량 변화에 따라 제조한 잉크를 소결한 YSZ 기판위에 한 방울씩 떨어뜨려 접촉각을 측정한 결과를 그림 6과 그림 7에 각각 나타내었다. 에탄올과 DMF 각각의 경우 분산제 함량이 증가할수록 전체적으로 접촉각이 감소하는 경향을 나타내었다. 에탄올을 용매로 사용한 그림 6에서 보는 바와 같이 BYK-111을 사용하였을 경우 다른 분산제와 비교하여 접촉각이 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. DMF를 용매로 사용한 그림 7에서는 BYK-180, BYK-2010 분산제를 첨가하였을 경우 분산제의 함량 변화에 따라 접촉각이 감소하는 경향이 뚜렷하였으며, 에탄올을 용매로 하였을 경우에는 BYK-180을 30 vol%, DMF를 용매로 사용하였을 경우에는 BYK-180 분산제를 25 vol%를 첨가하였을 경우 각각 5.5°, 5.7°로 가장 낮은 값을 나타내었다.

그림 8은 에탄올과 DMF를 용매로 제조한 각각의 LSM 잉크에 YSZ 소결체를 넣어 감압 후 건조하여 1,200°C에서 소결한 SOFC 채널 내부를 SEM으로 관찰하고 코팅된 LSM 잉크 두께의 가운데 부분과 모서리 부분의 비를 분산제 종류와 양의 변화에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 (a)는 에탄올을 용매로 사용한 경우이며 각 분산제 함량이 10 vol%와 25 vol%를 첨가한 잉크를 비교한 결과 분산제 첨가량이 증가함에 따라 a/b의 비율은 전체적으로 감소함을 확인할 수 있다. 또한, 그림 (b)에서 DMF를 용매로 사용한 경우 분산제를 15 vol%와 25 vol%를 첨가한 잉크에서 역시 비슷한 경향을 나타내었다. 이 결과는 앞에서 제시한 그림 6과 그림 7의 접촉각 측정 결과와 비교적 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. DMF를 용매로 하여 BYK-180을 15 vol% 첨가한 경우 그림 7에서 접촉각이 높으며 그림 8(b)에서 a/b의 비율이 27.38로 높은 값을 나타내었으며, 그림 6에서 에탄올을 용매로 하여 분산한 잉크에서 접촉각이 가장 낮은 BYK-111을 25 vol% 첨가한 경우 a/b의 비율이 7.13으로 가장 낮

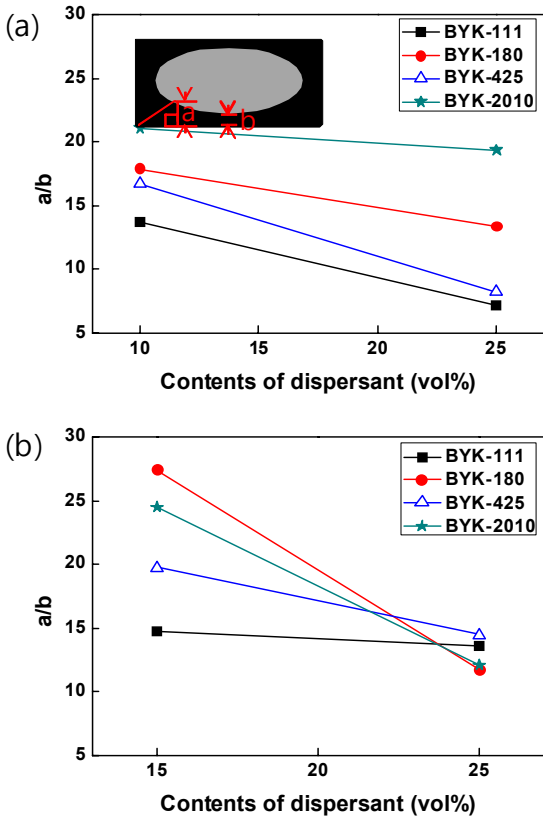


Fig. 8. Thickness ratio of coated LSM between center and edge according to variation of dispersants in SOFC channels: (a) ethanol and (b) DMF.

은 값을 나타내었다. 또한, 전체적으로 DMF에 비해 에탄올을 사용하였을 경우 채널 가운데 부분과 모서리 부분에 코팅된 LSM 전극의 두께 편차가 낮은 것으로부터 에탄올 용매에서 코팅되는 잉크 두께가 상대적으로 더 균일한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 편차는 그림 6과 그림 7에서 분산제 함량 변화에 따른 접촉각의 변화와 유사한 경향을 나타내고 있다. YSZ 소결체를 잉크 속에서 감압할 때 잉크가 채널을 전체적으로 가득 채우게 되고 이들 잉크가 건조되는 과정에서 LSM 잉크와 세라믹 계면의 접촉면에서 표면장력에 의해 YSZ 채널 표면에 좀 더 균일하게 코팅되거나 모서리 쪽으로 더 몰리는 현상이 발생한다.

그림 9는 LSM 잉크로 코팅된 채널 내부의 미세구조를 나타내었다. 그림에서 (a)와 (b)는 두께 편차가 가장 적은 경우로 에탄올을 용매로 하여 BYK-111을 25 vol% 첨가한 잉크로 코팅된 채널 시편의 모서리와

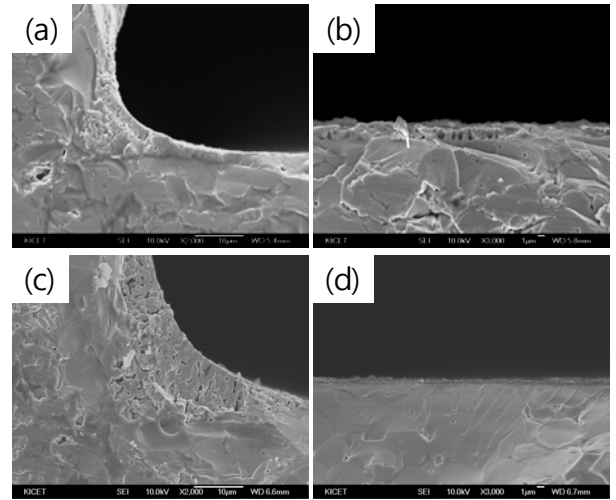


Fig. 9. SEM images of SOFC channel coated LSM ink with the variation and contents of dispersant: a) edge-ethanol-BYK-111 25 vol% b) center-ethanol-BYK-111 25 vol% c) edge-DMF-BYK-180 15 vol% d) center-DMF-BYK-180 15 vol%.

가운데 부분의 코팅된 LSM의 사진이다. (c)와 (d)는 채널 내부에 코팅된 LSM 잉크의 두께 편차가 가장 큰 경우인 DMF를 용매로 하여 BYK-180을 15 vol% 첨가한 잉크로 코팅된 시편의 코팅 두께와 형상을 관찰한 사진이다. LSM 전극이 모서리 부분에 몰려 있으며 가운데 부분은 코팅된 잉크 두께가 얇으나 (c)와 (d)의 경우에 비하여 상대적으로 균일하게 코팅된 (a)와 (b) 사진의 경우가 가운데 부분에서 코팅 두께가 두껍고 균일한 코팅이 이루어진 것으로 판단된다.

LSM 전극의 제조 방법에 따라 YSZ 지지체로 이루어진 버튼셀에서 성능차이가 있는지를 확인하기 위해 LSM 분말을 에탄올을 용매로 하여 BYK-111을 25 vol% 첨가하여 제조한 잉크와 다른 하나는 paste로 제조한 후 전류-전압 특성을 관찰하였다. LSM paste에 폴리머 파우더를 60 vol%를 넣고 제조한 뒤 두께 300 μm , 직경 \varnothing 13 mm인 YSZ 전해질 지지체에 인쇄한 후 소결하여 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 결과 73 mW/cm^2 를 나타내었다. 그리고 LSM을 잉크로 제조한 후 paste와 동일한 방법으로 전류-전압 특성을 측정된 결과 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 67 mW/cm^2 로 측정되었으며, 이러한 성능값은 paste로 제조한 시편의 최대전력밀도 측정값과 비교하여 약 92%에 해당된다. 즉 LSM powder를 잉크로 제조하여 적용하여도 SOFC 캐소드 전극으로 적용이 가능한 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 적층 평판형 SOFC 모듈의 공기극 전극 구현을 위하여 LSM 분말을 이용하여 잉크로 제작한 후 YSZ 구조체 채널 내부에 LSM 잉크를 코팅하고자 하였다. LSM을 YSZ 표면에 균일하게 코팅하기 위하여 LSM 잉크 제조를 위한 용매와 분산제 변화 및 최적 조건을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 에탄올과 DMF를 용매로 4종류의 상용 분산제를 첨가하여 잉크를 제조한 결과 에탄올을 용매로 BYK-111 분산제를 첨가하였을 때 가장 낮은 점도를 나타내어 상대적으로 분산성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

2. 용매, 분산제의 종류 및 분산제 첨가량 변화에 따라 제조한 잉크를 소결한 YSZ 기판위에 한 방울 떨어뜨려 접촉각을 측정한 결과 에탄올을 용매로 BYK-111을 25 vol% 분산제로 첨가한 조건에서 다른 분산제와 비교하여 접촉각이 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있었다.

3. LSM 잉크를 함침 방법으로 YSZ 소결체에 코팅한 후 1200°C에서 소결한 SOFC 채널 내부에 코팅된 LSM 전극의 가운데 부분과 모서리 부분의 두께 비를 측정한 결과 접촉각이 적은 잉크를 적용하였을 경우에 채널 내부에서 상대적으로 균일하게 코팅할 수 있었다. 에탄올 용매에 분산제로 BYK-111 25 vol%를 첨가한 경우가 잉크 코팅 후 채널 가운데 부분과 모서리 부분을 가장 균일하게 코팅할 수 있는 조건임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부, 강원도, 강릉시, 강릉과학산업진흥원의 연구개발 사업으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

- [1] J. T. Brown, *Energy*, **11**, 209 (1986).
- [2] S. M. Haile, *Acta Mater.*, **51**, 5981 (2003).
- [3] H. Y. Lee, B. K. Kang, H. C. Lee, Y. W. Heo, and J. H. Lee, *J. KIEEME*, **25**, 392 (2012).
- [4] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
- [5] A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammou, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 367 (1989).
- [6] C. Xia and M. Liu, *Adv. Mater.*, **14**, 521 (2002).
- [7] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **129**, 95 (2000).
- [8] S. Souza, S. Visco, and L. Jonghe, *Solid State Ionics*, **98**, 57 (1997).
- [9] H. S. Shin, D. H. Yeo, Y. W. Hong, J. H. Kim, and S. O. Yoon, *Korea Patent*, 10-2011-0026944 (2011).
- [10] M. W. Oh, S. I. Gu, H. S. Shin, and D. H. Yeo, *J. KIEEME*, **25**, 241 (2012).
- [11] J. W. Lim, J. H. Kim, Y. J. Yoon, and H. T. Kim, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **9**, 199 (2012).
- [12] M. S. Hwang, J. H. Kim, H. T. Kim, and J. H. M, *J. Appl. Phys.*, **108**, 102809 (2010).
- [13] W. Shen, Y. Zhao, and C. Zhang, *Thin Solid Films*, **483**, 382 (2005).
- [14] Y. Liu and L. Gao, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 480 (2002).
- [15] C. Galassi, E. Roncari, C. Capiani, and P. Pinasco, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 361 (1997).
- [16] J. H. Byun, D. S. Seo, Y. M. Choi, H. J. Chang, K. J. Kong, J. O. Lee, and B. H. Ryu, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41**, 788 (2004).