

Fabrication of 8YSZ-Al₂O₃ solid oxide full cell (SOFC) electrolyte by a spark plasma sintering method

Jae Kwang Kim, Bong Geun Choi, Jae Kyo Yang*, Yong Ho Choa* and Kwang Bo Shim†

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received January 17, 2005)

(Accepted February 4, 2005)

Abstract In order to improve electrical conductivity and mechanical properties of 8YSZ SOFC electrolyte material, we used Al₂O₃ as an additive and applied the spark plasma sintering (SPS) method. The sintered bodies were densified above 96 % of theoretical density at 1200°C and possessed microstructures composed of homogeneous grains less than 1 μm in size. The addition of Al₂O₃ improved fracture toughness and bending strength by inhibiting grain growth of 8YSZ and increased total ionic conductivity because grain interior conductivity appeared to remain constant and grain boundary conductivity increased. It was assumed that the dissolution of Al₂O₃ into 8YSZ which was inevitable problem at commercial sintering method was effectively prohibited by the SPS technique with a relatively low sintering temperature and the reaction between Al₂O₃ and SiO₂ present at grain boundary to produce the crystalline Al_{2-x}Si_{1-y}O₅ phase, resulting in the increase of grain boundary conductivity.

Key words 8YSZ-Al₂O₃, Grain boundary conductivity, Spark plasma sintering (SPS)

방전 플라즈마 소결법을 이용한 8YSZ-Al₂O₃ 고체 산화물 연료전지 전해질 제조

김재광, 최봉근, 양재교*, 좌용호*, 심광보†

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 화학공학과, 안산, 426-791

(2005년 1월 17일 접수)

(2005년 2월 4일 심사완료)

초 록 고체 산화물 연료전지 전해질 재료인 8YSZ(yttria stabilized zirconia)세라믹 소재의 전기 전도도와 기계적 특성을 동시에 향상시키기 위하여 첨가제로서 Al₂O₃를 사용하고, 방전 플라즈마 소결법을 적용하였다. 제조된 소결체는 1200°C의 소결 온도에서 96 % 이상의 밀도를 보이며, 1 μm 이하의 균일한 크기의 결정립들로 구성된 미세구조를 보여주고 있다. 첨가된 Al₂O₃는 순수한 8YSZ의 결정립 성장을 억제하여 파괴인성 및 굽힘강도 등 기계적 물성을 향상시키고, 또한 결정립 내부 전도도는 일정하게 유지한 채, 결정립계 전도도를 향상시켜 전체 이온 전도도를 증가시킴을 확인하였다. 이는 방전 플라즈마 소결법이 비교적 낮은 온도에서 소결이 가능하여 기존의 소결 방법에서 문제시 되었던 8YSZ 내로 Al₂O₃가 용해되는 것이 억제 되었을 뿐 아니라, 결정립계에 존재하는 SiO₂가 Al₂O₃와 반응하여 Al_{2-x}Si_{1-y}O₅상으로 결정화되면서 결정립계 전도도를 향상시킨 결과로 사료된다.

1. 서 론

고체 산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 연료의 화학 에너지를 전기 에너지로 직접적으로 변환시켜[1] 높은 에너지 변환 효율과 환경오염 소지가 적어 미래의 에너지 동력원으로 매우 유망한 재료가 되고 있

다[2]. 특히, 8 mol% 이트리아 안정화 지르코니아(8YSZ, 8 mol% Y₂O₃-stabilized zirconia)는 높은 산소 이온 전도도와 화학적 안정성을 갖고 있어서 SOFC 전해질로써 널리 사용되고 있다[3, 4]. 8YSZ를 이용한 SOFC의 성능은 기계적 특성과 전기 전도도에 의해서 결정되는데 일반적으로 8YSZ는 기계적 특성이 낮아 후막의 경우 문제가 되고 있으며, 전해질의 내부저항을 낮추기 위해 전해질 두께를 더욱 얇게 하기 위해서는 더욱 치밀하고 기계적 특성이 향상되어야 한다[4]. 또한 다결정상 8YSZ의 이온전도도는 소결체 미세구조와 결정립계 특성에 의

†Corresponding author

Tel: +82-2-2290-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

존하게 된다[5]. 통상적으로 8YSZ의 결정립계에 존재하는 siliceous 상은 보통 결정립계 저항이 결정립 내부 저항보다 2~3배 높게 나타나도록 작용하여 이온 전도도를 저하시킨다[5-7]. 따라서 이러한 siliceous 상을 제거하여 결정립계 전도도를 향상시키기 위해서 Fe₂O₃[8], Bi₂O₃[8], TiO₂[9]와 Al₂O₃[10, 11] 같은 다양한 첨가제를 사용하는 시도가 이루어지고 있고, 현재까지 연구 결과에 의하면 Al₂O₃가 가장 효과적인 것으로 보고되고 있다[10, 11]. 그러나, Al₂O₃의 첨가가 8YSZ의 결정립계 저항을 감소[12]시키고 기계적인 물성도 향상[12, 13]시키지만, 일반적인 소결 공정에 의한 8YSZ의 소결 온도인 1500°C 이상에서 8YSZ 격자안으로 Al₂O₃가 용해되어 결정립 내부 전도도가 감소[11, 12]하는 것이 문제점으로 남아있다.

최근에는 첨가제를 사용하지 않고, 소결 공정 이전의 열처리를 통하여 8YSZ 내에 존재하는 siliceous 상을 제어하는 ‘precursor scavenging’ 방법이 제안되고 있으나[14], 이 경우 결정립계 전도도가 증가하여 전기적 특성은 향상되나 결정립 성장이 발생하여 기계적인 물성이 저하되는 문제점이 있다.

본 연구에서 적용하고자 하는 방전 플라즈마 소결법(SPS)은 상용 소결 방법과는 달리 비교적 낮은 온도에서 세라믹 분말들을 즉각적으로 치밀화할 수 있는 소결 공정이다[15, 16]. 이 공정은 carbon die 안에 분말을 넣고 분말 입자들 사이의 빈 공간으로 흐르는 전기적 전하들에 의해 형성된 spark plasma에 의해 입자 표면이 활성화되고 정화되는 동시에 입자 사이에서 열이 발생하기 때문에 매우 짧은 시간에 열 전달과 물질 전달이 이루어질 수 있다[17, 18].

본 연구에서는 8YSZ의 전기적 및 기계적 물성을 동시에 향상시키기 위하여 나노 크기의 순수한 8YSZ 분말을 사용하여 소결한 후 결정립 크기를 최소한으로 유지하여 단위면적당 결정립계 전도도를[19]를 증가시키고 이에 siliceous 상 제거와 결정립 성장 억제 효과가 있는 Al₂O₃를 첨가하여 비교적 낮은 소결 온도와 표면 정화 효과를 갖는 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 소결한 후 8YSZ-Al₂O₃의 미세구조를 관찰하고 전기적 및 기계적 물성을 측정 및 분석해 보았다.

2. 실험 방법

출발 원료로 평균 입자 크기가 50 nm인 상용 8YSZ 분말(N&A Material, USA)를 24시간 동안 볼 밀링으로 Al₂O₃(0 mol%, 1 mol%, 2 mol%, 5 mol%)와 혼합하였다. 혼합된 분말을 직경 15 mm의 carbon die 안에 약 4 g 충전한 후 40 MPa의 가압 하에 air 분위기에서 SPS 공정으로 소결하였다. 이때 소결 온도 1200°C, 승온 속

도는 100°C/min, 유지 시간은 5 min으로 하였다. 소결한 시편은 900°C에서 2시간 동안 열처리를 한 후 1 μm의 다이아몬드 슬러리로 연마하여 1000°C, 10분 동안 thermal etching을 하였다.

XRD(D/max-2C, Rigaku Denki, Japan)로 상 분석을 행하고, 미세구조적 특징은 주사전자현미경(SEM, JEOL 5900LV, Japan)과 투과전자현미경(TEM, JEM 3000F, 300 kV, Japan)으로 관찰하였다. 표면의 미세구조 SEM 사진을 image analyzer(Mediacybernetics, USA)로 해석하여 결정립들의 크기를 조사하였다. 굽힘강도(bending strength)는 이축 파괴강도 시험(ASTM file: F394-78, 1996) 방법에 의해 측정하였고 파괴인성(fracture toughness)은 49 N의 하중을 가하여 indentation microfracture(IM) 방법으로 구하였다. 결정립 내부 및 결정립계 이온 전도도를 위해 impedance analyzer(Solartron SI 1280, USA)를 이용하여 주파수 범위를 1 Hz~10 MHz으로 하고 온도 700°C에서 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 8YSZ에 Al₂O₃를 각각 1 vol%, 2 vol%, 5 vol%를 첨가하고 1200°C에서 소결한 시편들의 XRD 분석 결과이다. 모든 시편들은 2차상이 없는 입방정 구조를 갖는 8YSZ 상임을 확인하였다.

Fig. 2는 Al₂O₃ 첨가량에 따른 각 시편들의 밀도와 입자 크기 변화를 보여준다. Al₂O₃를 첨가에 따라 약간의 밀도 감소를 보이고 있지만 2 vol%까지는 98%의 고 밀도를 보이고 있으며, 그 이상의 Al₂O₃ 첨가량은 소결 밀도를 더욱 더 저하시키는 효과를 가져오게 된다. 결정립

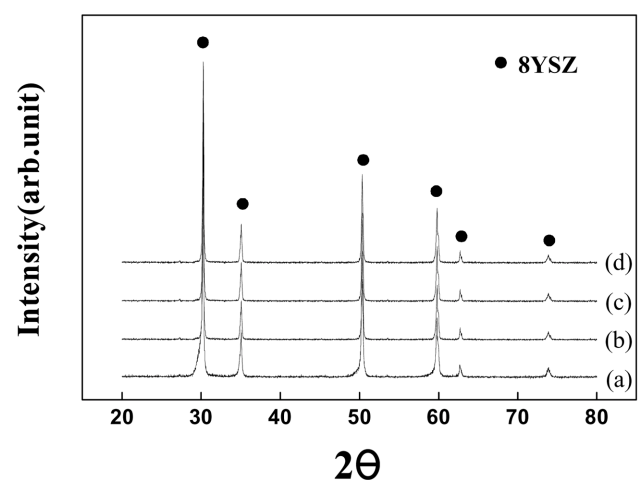


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) pure 8YSZ, (b) 8YSZ + 1 vol% Al₂O₃, (c) 8YSZ + 2 vol% Al₂O₃ and (d) 8YSZ + 5 vol% Al₂O₃ (All specimens were sintered at 1200°C using a spark plasma sintering technique).

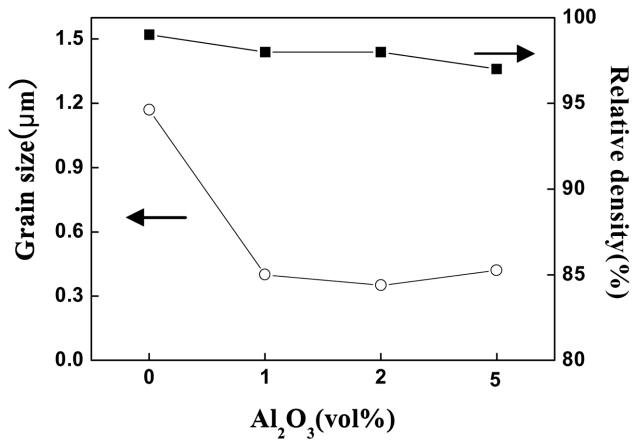


Fig. 2. Variation of average grain size and relative density of 8YSZ as a function of the amount of Al₂O₃.

크기는 Al₂O₃를 첨가한 경우 약 절반으로 감소하였는데, 이는 Al₂O₃ 입자들이 8YSZ의 결정립계에 존재하고, 낮은 소결 온도에서 8YSZ 매트릭스(matrix)는 용해되지 않을 뿐 아니라, 결정립계 이동을 억제하는 역할을 하기 때문이다[20]. 특히 2 vol%를 첨가했을 때에는 약 350 nm의 결정립 크기를 나타내 가장 작은 결정립 크기를

보여주고 있다.

소결된 각 시편들의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었는데, 매우 균일한 미세구조를 유지하고 있음을 확인할 수 있다. Al₂O₃를 첨가한 경우는 약간의 기공이 나타나지만 96% 이상의 밀도를 나타내고 있다.

Fig. 4는 IM법으로 측정된 8YSZ 시편들의 파괴인성과 굽힘강도 결과를 보여준다. Al₂O₃ 첨가는 순수한 8YSZ의 파괴인성을 향상시키는 효과를 가져와 2 vol% Al₂O₃를 첨가한 경우 최고 파괴인성을 나타냈다. 이는 모든 시편의 밀도가 비슷하였다는 점을 고려하면 결정립 크기 감소 때문으로 평가되고 또한 8YSZ의 열팽창계수가 Al_{2-x}Si_{1-y}O₅보다 작기 때문에 8YSZ와 Al_{2-x}Si_{1-y}O₅의 계면에서 잔류 압축 응력이 발생하고 균열 회절(crack deflection)을 유발시켜 균열의 진행을 방해하기 때문으로 사료된다[21]. 5 vol% Al₂O₃를 첨가한 8YSZ는 2 vol% Al₂O₃를 첨가한 시편보다는 파괴인성이 감소한 이유는 밀도가 급격히 낮아진 결과로 사료된다. 한편 굽힘강도 측정 결과도 파괴인성과 같은 비슷한 경향을 보여주고 있어 첨가된 Al₂O₃가 8YSZ의 결정립 성장을 억제하여 굽힘강도를 증가시키고, 5 vol% Al₂O₃를 첨가한 경우는 밀도가 너무 낮아져 굽힘강도는 감소한 것으로 사료된다.

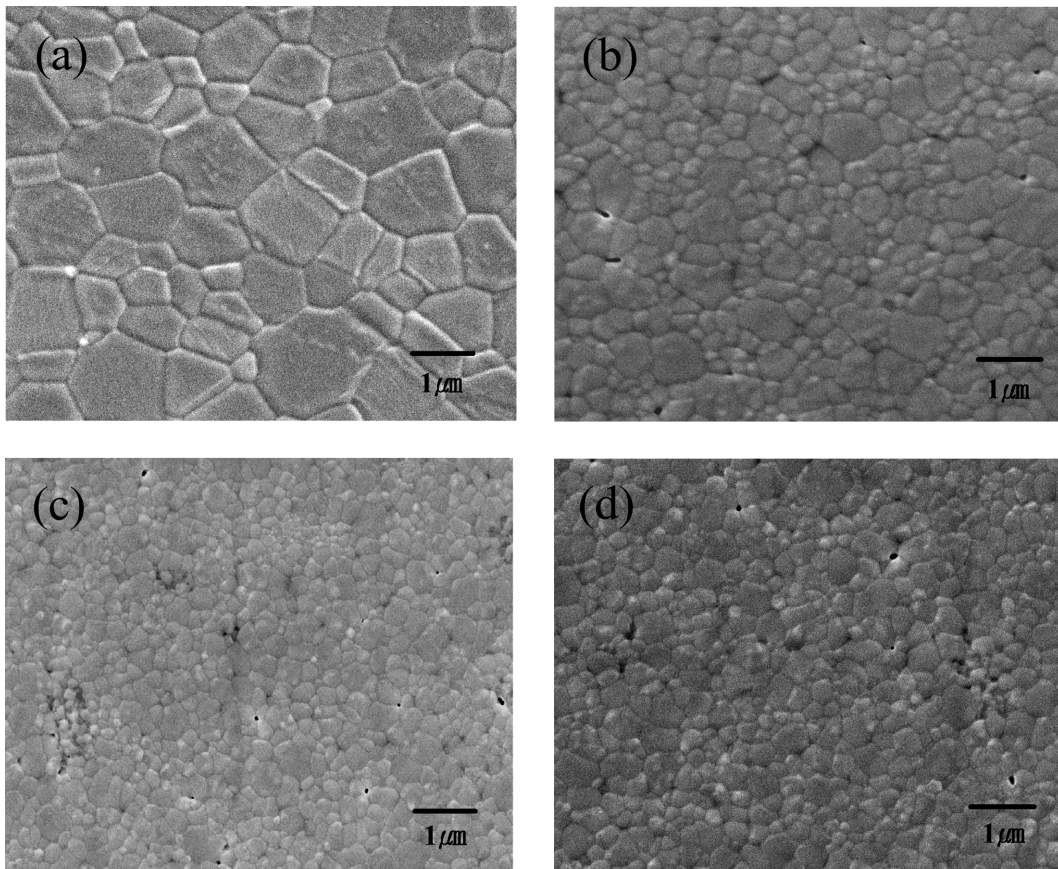


Fig. 3. SEM micrographs of (a) pure 8YSZ, (b) 8YSZ + 1 vol% Al₂O₃, (c) 8YSZ + 2 vol% Al₂O₃ and (d) 8YSZ + 5 vol% Al₂O₃ specimens.

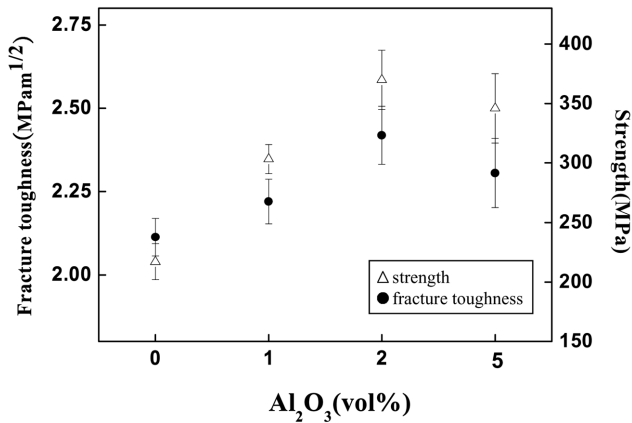


Fig. 4. Variation of fracture toughness and bending strength of 8YSZ specimens as a function of the amount of Al₂O₃.

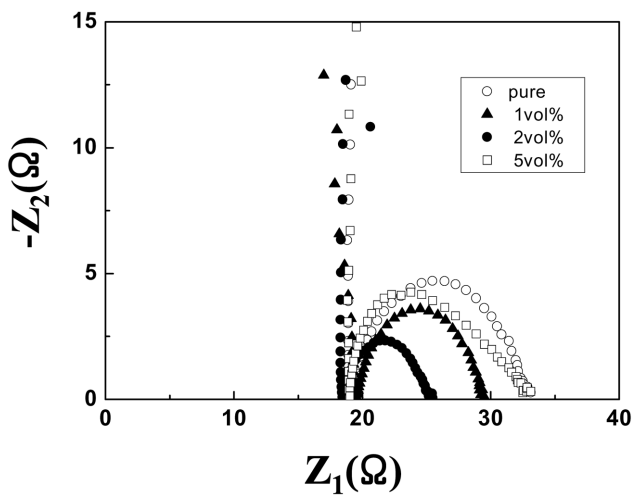


Fig. 5. Variation of complex impedance of 8YSZ specimens as a function of the amount of Al₂O₃.

이는 굽힘강도가 파괴인성(KIC)과 (결정립 크기)^{-1/2}에 비례하기 때문에 Fig. 4와 같이 Al₂O₃를 첨가함에 따른 파괴인성 증가와 결정립 크기의 감소가 전체적인 굽힘강도 증가의 원인이 되었을 거라 사료된다.

Fig. 5는 결정립 내부와 결정립계의 이온전도도를 알아보기 위하여 700°C에서 측정한 복소 임피던스(complex impedance) 결과이다. 모든 시편에서 결정립 내부 전도도는 거의 변화가 없었는데, 이는 결정립 내부 전도도가 결정립 크기보다는 결정 격자(crystal lattice)의 구조에 의존하기 때문이다. 즉, 1200°C의 비교적 낮은 온도에서 소결이 이루어졌기 때문에 첨가된 Al₂O₃가 8YSZ 결정립내로 용해 되지 않아 8YSZ의 결정 격자 구조의 변화를 야기하지 않았기 때문이다. 반면 Al₂O₃를 첨가함에 따라 결정립계 전도도는 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 특히 2 vol% Al₂O₃를 첨가한 8YSZ의 결정립계 전도도는 약 0.0278 S/cm을 나타내 약 0.0139 S/cm의 순수한 8YSZ의 결정립계 전도도 보다 훨씬 높게 나타났

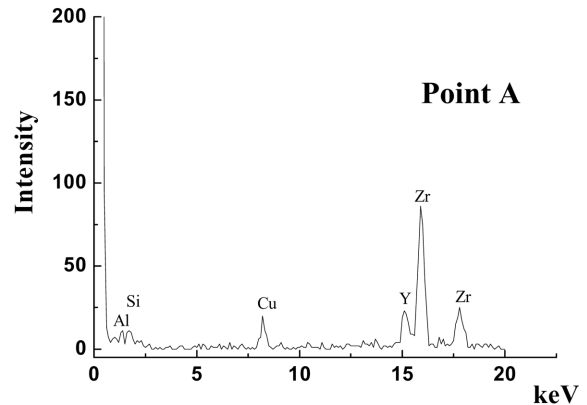
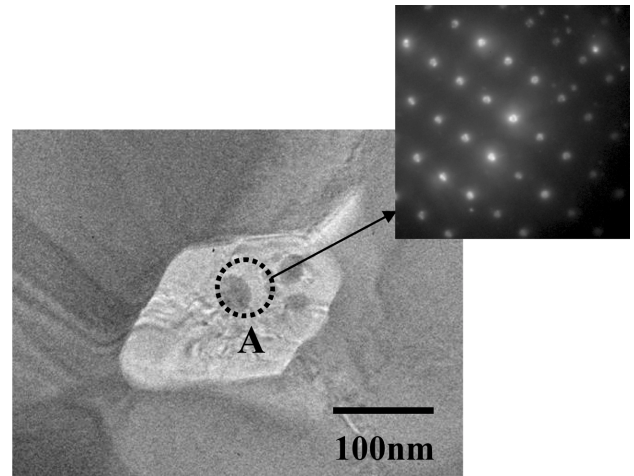


Fig. 6. TEM micrograph and SAED pattern of grain boundary phase of the 8YSZ-Al₂O₃ specimen (It is seen that grain boundary phase is composed of the Al_{2-x}Si_{1-y}O₅ crystalline compound phases).

다. 일반적으로 순수한 8YSZ의 경우 필연적으로 불순물인 SiO₂가 소결 후 비정질막 형태로 8YSZ의 결정립계에 존재하여 입계에서의 이온 전도도를 감소시킨다고 알려져 있다[22]. Al₂O₃가 첨가된 시편에서 향상된 결정립계 전도도는 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이, 첨가된 Al₂O₃가 SiO₂와 반응하여 Al_{2-x}Si_{1-y}O₅ 화합물의 결정상을 형성함으로써 입계내 막 형태의 SiO₂의 분율을 감소시켰기 때문으로 사료된다. 반면, 5 vol%의 경우 저밀도에 기인한 상대적으로 많은 기공들로 인해 이온전도 경로가 감소하여 결정립계 전도도는 감소하였다. 결과적으로 모든 시편들의 결정립 내부 전도도는 일정하였으나, Al₂O₃가 2 vol%까지 첨가된 경우 결정립계 전도도가 증가하여 전체 이온전도도가 향상되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

방전 플라즈마 소결법을 이용하여 Al₂O₃를 첨가한 8YSZ

를 제조하여 물성을 향상시키고자 하였다. 각 시편들은 1200°C에서 96% 이상으로 치밀화를 이룰 수 있었고, Al₂O₃를 첨가하면서 매우 작고 균일한 미세구조를 얻을 수 있었다. 첨가된 Al₂O₃는 8YSZ의 결정립 성장을 억제하여 작고 균일한 결정립을 얻어 파괴인성과 굽힘강도를 증가시켜 기계적인 특성을 향상시켰다. 또한 Al₂O₃ 첨가가 낮은 소결 온도에 치밀화가 이루어져 8YSZ내의 용해가 일어나지 않아 결정립 내부 전도도는 일정하나 결정립계에 존재하는 SiO₂와 반응하여 Al_{2-x}Si_{1-y}O₅ 화합물의 결정상을 이루어 결정립계 전도도를 향상시켜 전체적인 이온 전도도가 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과는 상용 소결 방법과 비교하여 방전 플라즈마 소결법을 이용하므로 낮은 소결 온도로 인한 작은 결정립과 균일한 미세구조를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 결정립 내부 전도도의 감소 없이 전체 이온 전도도를 향상시키는데 매우 효과적이었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 “National R&D Project for Nano Science and Technology”를 통한 한국과학기술부 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] R. Henne, G. Schiller, V. Borck, M. Mueller, M. Lang and R. Ruckdaschel, “SOFC components production-an interesting challenge for DC- and RF-plasma spraying”, In Proc. Of the 15th Int. Thermal spray Conf., France (1998) 933.
- [2] A.J. McEvoy, “Thin SOFC electrolytes and their interfaces: A near-term research strategy”, Sol. State Ion. 132 (2000) 159.
- [3] C.C. Chen, M.M. Nasrallah and H.U. Anderson, “Synthesis and characterization of YSZ thin film electrolytes”, Sol. State Ion. 70/71 (1994) 101.
- [4] E.C. Subbarao and H.S. Maiti, “Solid electrolytes with oxygen ion conduction”, Sol. State Ion. 11 (1984) 317.
- [5] M. Miyayama and H. Yanagida, “Dependence of grain-boundary resistivity of grain-boundary density in yttria-stabilized zirconia”, J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C194.
- [6] R. Gerhardt and A.S. Nowick, “Grain-boundary effect in ceria doped with trivalent cations: electrical measurements”, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 641.
- [7] S.P.S. Badwal and S. Rajendran, “Effect of micro- and nano-structures on the properties of ionic conductors”, Sol. State Ion. 70/71 (1994) 83.
- [8] M.J. Verkerk, A.J.A. Winnubst and A.J. Burggraaf, “Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia”, J. Mater. Sci. 17 (1982) 3113.
- [9] K.C. Radford and R.J. Bratton, “Zirconia electrolyte cells: Part 2 electrical properties”, J. Mater. Sci. 14 (1979) 66.
- [10] S. Rajendran, J. Drennan and S.P.S. Badwal, “Effect of alumina additions on the grain boundary and volume resistivity of tetragonal zirconia polycrystals”, J. Mater. Sci. Lett. 6 (1987) 1431.
- [11] A.J. Feighery and J.T.S. Irvine, “Effect of alumina additions upon electrical properties of 8 mol% yttria-stabilized zirconia”, Sol. State Ion. 121 (1999) 209.
- [12] Mori, T. Abe, H. Ito, O. Yamamoto, Y. Takeda and T. Kawagara, “Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells”, Sol. State Ion. 74 (1994) 157.
- [13] W.C. Mackrodt and P.M. Woodrow, “Theoretical estimates of point defect energies in cubic zirconia”, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 277.
- [14] J.-H. Lee, T. Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu and H. Haneda, “Improvement of grain-boundary conductivity of 8 mol% Yttria-stabilized zirconia by precursor scavenging of siliceous phase”, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2822.
- [15] J. Hong, L. Gao, S.D.D.L. Torre, H. Miyamoto and K. Miyamoto, “Spark plasma sintering and mechanical properties of ZrO₂(Y₂O₃)-Al₂O₃ composites”, Mater. Lett. 43 (2000) 27.
- [16] S.H. Risbud and C.H. Shan, “Fast consolidation of ceramic powders”, Mater. Sci. Eng. A. 204 (1995) 146.
- [17] S.H. Shim, K.H. Kim and K.B. Shim, “Characteristics of grain orientation and grain boundaries of the ZrB₂-ZrC composites densified by spark plasma sintering”, J. Kor. Ceram. Soc. 38 (2001) 914.
- [18] K.H. Kim and K.B. Shim, “The sintering behavior of ZrB₂-ZrC composites sintered by spark plasma sintering process”, J. Kor. Ceram. Soc. 38 (2001) 582.
- [19] M. Aoki, Y.M. Chinang, I. Kosacki, L.J.R. Jee, H. Tuller and Y. Kiu, “Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia”, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1996) 1169.
- [20] A. Nakahira and K. Nihara, “Sintering behavior and consolidation process for Al₂O₃/SiC nanocomposites”, J. Ceram. Soc. Jpn. 100 (1992) 448.
- [21] D.B. Marshall and A.G. Evans, “The influence of residual stress on the toughness of reinforced brittle materials”, Mater. Forum. 11 (1988) 304.
- [22] X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Chan and L.G. Yu, “Overcoming the effect of contaminant in solid oxide fuel cell (SOFC) electrolyte: spark plasma sintering (SPS) of 0.5 wt% silica-doped yttria-stabilized zirconia (YSZ)”, Mater. Sci. Eng. A 374 (2004) 64.