

고체산화물 연료전지용 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ 계 Interconnect 재료에서
Sr과 Ca의 고용 범위
Solubility Ranges of Sr and Ca in the $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ based
Interconnect Materials for SOFC

백동현, 송락현, 송근숙, 김종희, 정두환, 신동열
한국에너지기술연구원, 신연료전지연구팀 (dhpeck@kier.re.kr)

1. 서론

고체산화물 연료전지(SOFC)의 스택에는 각각의 단전지를 시리즈로 연결하여 스택으로 제작하기 위하여 anode와 cathode 사이의 연결부에 bipolar plate인 연결재(interconnect)가 사용된다. 연결재는 Cathode와 다음 Anode의 전기적 연결 및 연료와 공기를 분리시키는 역할도 한다. 연결재는 높은 전기전도성과 낮은 가스 투과성을 비롯하여 (1)적합한 열팽창 계수, (2)인접 재료와의 화학적 친화성, (3)높은 화학적 안정성 및 (4)우수한 부식 저항성과 같은 물성을 가져야 한다. 위의 요구조건들은 SOFC의 운전조건인 고온(1123K-1323K)의 환원 분위기($p(\text{O}_2) = 10^{-14} - 10^{-16}$ bar)와 산화 분위기($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar)에서도 만족되어야 한다[4-7].

위와 같은 요구조건 때문에 LaCrO_3 계의 perovskite[1-2], Cr 혹은 Ni-Cr계의 고온 합금 재료[3-7] 및 LaCrO_3 계 재료 코팅 합금재료[8]와 같은 세라믹 혹은 금속재료가 사용되고 있다. 금속계 interconnect는 전기전도성과 가스기밀성이 우수하다는 장점도 있으나 고온 부식 저항성이 낮은 단점이 있다. 세라믹 interconnect는 부식 저항성이 우수하다는 장점이 있으나 소결성이 낮다는 단점도 있다. 세라믹 interconnect로는 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{CrO}_3$ 계 perovskite 재료가 흔히 사용되며 원소(M)의 La 위치에 Sr 혹은 Ca, Cr 위치에 Mg, Co 혹은 Al과 같은 원소를 치환고용시켜서 전도도를 비롯하여 결정구조, 열팽창계수, 화학적 안정성 및 소결성과 같은 물성을 조절할 수 있다.

본 연구에서는 세라믹 연결재로 가장 많이 사용되고 있는 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{CrO}_3$ 계 Perovskite에서 치환고용시키는 원소(M)의 종류와 양에 따른 perovskite 결정상의 치환 고용량의 범위에 대하여 조사하였다. 선택한 재료로는 $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)\text{CrO}_3$ ($M = \text{Sr}, \text{Ca}$)($X=0-0.5$)를 선택하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 시료는 Lanthan-Nitrate-Hexahydrat [$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], Chrom-Nitrate-Nanohydrate [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], Strontium-nitrate [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$] 및 Calcium-nitrate Tetrahydrate [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]를 사용하여 용융 열분해 방법으로 1473K에서 10 시간 동안 열처리하여 제조하였다. 모든 Nitrate는 Merck사 (analytic grade, Darmstadt, Germany)의 시약을 사용하였다. 시료는 각각 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0 - 0.5$)와 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($x = 0.1 - 0.5$)의 조성이 되도록 제조하였다.

산화 분위기($p(\text{O}_2) = 0.21$ bar)의 급냉 실험에는 Heraeus사의 수직 튜브로(Typ RoF 4/50)를 사용하여 시료를 1073K에서 20시간 유지하고 다시 1223K에서 70-120 시간 동안 유지한 후에 동판 위에 낙하시켜 급냉시켰다.

급냉시킨 시료는 분말로 분쇄한 후에 X-선 회절분석기(Siemens, D5000, Cu-K α ($\lambda = 1.54058$ Å), 40 kV, 40mA)를 사용하여 결정상을 분석하였다(DIFFRAC AT, V. 3.3, Siemens). 또한 EPMA(Electron Probe Micro Analyser, CAMEBAX MBX 100, CAMECA, France)를 사용하여 구성 결정상의 화학조성을 구하였다. 시편은 흑연질 수지에 넣은 굳힌 후에 경면으로 연마하고 시편 표면을 카본 코팅처리 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 La_{1-x}Sr_xCrO₃ perovskite

La_{1-x}Sr_xCrO₃에서 Sr의 고용 범위를 조사하기 위하여 조성을 La_{0.5}Sr_{0.5}CrO₃가 되도록 조합하여 1473K에서 합성한 시편을 1223K에서 120 시간 유지하여 열역학적 평형 상태가 되도록 한 후에 급냉시켜서 X-선 회절 분석기와 EPMA로 결정상과 미세 조직의 조성을 분석하였다. X-선 회절분석으로 2개의 결정상인 (La,Sr)CrO₃와 SrCrO₄가 동정되었다(그림 1). EPMA에 의한 Perovskite의 화학조성은 (La_{0.91±0.02}Sr_{0.10±0.02})Cr_{0.99±0.01}O₃으로 나타났다. 즉 La_{1-x}Sr_xCrO₃에서는 Sr의 고용 범위가 $x = 0.10 \pm 0.02$ 로 나타났다.

화학 조성이 La_{0.84}Sr_{0.16}CrO₃(Dornier사, Friedrichshafen, Germany)인 재료는 세라믹 Interconnect로 사용된다. Dornier사의 이 재료를 X-선 회절분석한 결과 단일상의 perovskite로 동정되었다(그림 2(a)). 본 연구에서 얻어진 결과에 의하면 이 재료는 perovskite 상의 고용 한계 때문에 1223K의 SOFC 작동 온도에서는 SrCrO₄ 상과 (La_{0.91±0.02}Sr_{0.10±0.02})Cr_{0.99±0.01}O₃ 상으로 이루어져 있어야 한다. 이를 더 자세히 조사하기 위하여 Dornier사의 재료를 1223K에서 250 시간과 350 시간 동안 열처리 하였다. 이렇게 처리한 후에 X-선 회절 분석과 화학 분석(ICP-AES, 34000-459B, Fisons/ARL, Swiss)을 실시하였다. 화학 분석의 결과로 (La_{0.84±0.03}Sr_{0.16±0.01})Cr_{0.98±0.03}O₃의 조성이 얻어졌으며, 이는 Dornier사에서 제시한 조성과 거의 일치하였다. 열처리한 후에 얻어진 X-선 회절분석 결과를 그림 2에 나타내었다.

이들 시료들은 열처리한 후의 시료에 대한 X-선 회절도(그림 2(b)와 2(c))에서는 열처리 시간에 관계없이 perovskite 상 이외에 SrCrO₄ 상의 회절 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 1223K에서 열처리한 후에 2개의 상으로 구성되어 있는 시료를 다시 1673K에서 10 시간 동안 열처리하고 급냉시켰을 때 (La,Sr)CrO₃ perovskite 단일상으로 되는 것을 알 수 있었다. 이 시료를 다시 한번 1223K에서 250 시간 동안 열처리하고 급냉시켰다. 급냉시킨 시료는 주된 결정상인 (La,Sr)CrO₃ perovskite 이외에 SrCrO₄ 상으로 이루어진 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 또한 조성이 La_{1-x}Sr_xCrO₃($x = 0 - 0.35$)가 되도록한 조합한 시료를 제조하여 1473K와 1573K에서 10 시간 동안 공기중에서 열처리하고 급냉시켰다. X-선 회절분석 결과에 의하면 $x = 0.2$ 와 0.25 인 시료는 단일상의 (La,Sr)CrO₃인 것을 알 수 있었다. 다른 시료, 즉 $x = 0.30$ 과 0.35 인 시료는 (La,Sr)CrO₃ perovskite 이외에 추가로 SrCrO₄ 결정상이 포함되어 있는 것을 알 수 있었다.

결과적으로 조성이 La_{0.84}Sr_{0.16}CrO₃인 재료는 열역학적 평형에 의하여 perovskite 상의 고용 범위가 제한 되기 때문에 SOFC의 작동 온도인 1223K-1273K에서 장시간 사용하면 주된 결정인 perovskite 이외에 추가로 SrCrO₄ 상이 생성되는 것으로 여겨진다. 위에서 언급한 1473K, 1573K 및 1673K에서의 열처리와 급냉 실험에서 보여주는 것과 같이 La_{1-x}Sr_xCrO₃에서 Sr의 고용 한계는 열처리 온도가 높아짐에 따라서 증가하는 것을 알 수

있다. 이를 통하여 조성이 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ 인 단일상의 Dornier사 재료는 제조시에 1223K 이상의 온도에서 제조한 것임을 알 수 있게 된다.

3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ perovskite

$(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ 상의 perovskite에서 Ca의 고용 범위 한계를 조사하기 위하여 조성이 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CrO}_3$ 가 되도록 조합한 시료를 1223K에서 120 시간 동안 열처리하고 급냉시켜서 X-선 회절분석과 EPMA로 결정상의 조성을 조사하였다. X-선 회절분석에서는 $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ perovskite 상이 주된 결정상이고 그외에 CaCrO_4 chromate 상으로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다(그림 3). 위의 시료를 구성하는 결정상 중에서 perovskite 결정상의 조성을 EPMA로 분석한 결과 perovskite 결정상의 조성은 $(\text{La}_{0.69\pm 0.01}\text{Ca}_{0.31\pm 0.01})\text{Cr}_{1.00\pm 0.001}\text{O}_3$ 인 것을 알 수 있었다. 즉 1223K의 공기 분위기에서 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 의 Ca 고용량은 $x = 0.31 \pm 0.01$ 였다. 이것은 perovskite 결정상의 6군데를 분석한 평균치이다. 조성을 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ 가 되도록 조정된 시료를 동일한 조건(1223K)에서 열처리하고 급냉시킨 결과 단일상의 perovskite가 얻어졌다. $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ perovskite도 $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ 와 마찬가지로 제한된 Ca의 고용 범위를 가지지만 1223K의 동일한 온도에서 $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ 의 경우보다 더 높은 고용량을 가지는 것을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 1223K의 공기 분위기에서 얻어진 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ perovskite에 대한 Ca의 고용 범위는 $x = 0.31 \pm 0.1$ 였는데 이 값은 Carter 등의 결과[9]와 일치하는 것을 알 수 있었다. Carter 등에 의하면 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 에서 Ca의 최대 고용량은 1273K에서 약 30 at.%, 1173K에서는 20 at.% 이하이고 1203K 이상의 온도에서는 40 at.%였다. Berjoan 등이 분석한 실험적 상태도[10]에 따르면 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 에서 Ca의 고용 범위는 1673K에서 $x(\text{Ca}) = 0.5$ 였다. 이러한 결과로부터 SOFC의 작동온도에서 Interconnect 재료로 사용할 수 있는 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 의 최적의 조성은 20 at.%와 30 at.% 사이에 놓이는 것을 알 수 있었다.

3. 결론

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 와 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 에서의 Sr과 Ca의 고용 범위를 각각 구하기 위하여 조성을 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ 와 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CrO}_3$ 가 되도록 조합하여 1473K에서 합성한 시편을 1223K에서 120 시간 유지하여 열역학적 평형 상태가 되도록 한 후에 급냉시켜서 X-선 회절 분석기와 EPMA로 결정상과 미세 조직의 조성을 분석하였다. X-선 회절분석으로 각각의 시료는 2개의 결정상인 $(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$ 와 SrCrO_4 , $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ 상과 CaCrO_4 상으로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다. 각 시료에서 얻어진 perovskite 상을 EPMA로 화학조성을 분석한 결과 각각 $(\text{La}_{0.91\pm 0.02}\text{Sr}_{0.10\pm 0.02})\text{Cr}_{0.99\pm 0.01}\text{O}_3$ 과 $(\text{La}_{0.69\pm 0.01}\text{Ca}_{0.31\pm 0.01})\text{Cr}_{1.00\pm 0.001}\text{O}_3$ 로 나타났다. 즉 이들 시편들의 고용 범위는 각각 $x = 0.10 \pm 0.02$ 과 $x = 0.31 \pm 0.04$ 인 것을 알 수 있었다. SOFC의 작동온도에서 Interconnect 재료로 사용할 수 있는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 와 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 의 최적의 조성은 각각 $x(\text{Sr}) = 0.1$, $x(\text{Ca}) = 0.2-0.3$ 의 범위에 놓이는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., 76 [3], 563-88 (1993).
2. A. Hammou, "Solid Oxide Fuel Cells", pp. 87-139, in Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 2, ed. H. Gerischer und C. W. Tobias, VCH, Weinheim, Germany, 1992.
3. K. Hilpert et.al., J. Electrochem. Soc., 143(11), 3642-3647 (1996)
4. W. J. Quadackers et.al., pp. 525-541, in 1st European SOFC Forum, Luzern, Switzerland, ed. U. Bossel, Baden, Switzerland, 1994.
5. E. Ivers-Tiffée et.al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94, 978-81 (1990).
6. P. Kofstad und R. Bredeesen, Solid State Ionics, 52, 69-75 (1992).
7. T. Kadowaki et. al., Solid State Ionics, 67, 65-69 (1993).
8. H. Tenmei et. al., Denki Kagaku, 58 [11], 1072-73 (1990).
9. J. D. Carter et.al., pp. 344-53, in Proc. 3th. Int'l. Symp. on SOFC, Honolulu HI, 1993, Vol. 93-4, Hrsg.: S.C. Singhal, H. Iwahara, The Electrochemical Soc. Inc., Pennington, NJ, 1993.
10. R. Berjoan et.al., High Temp. Sci., 13, 173-88 (1980).

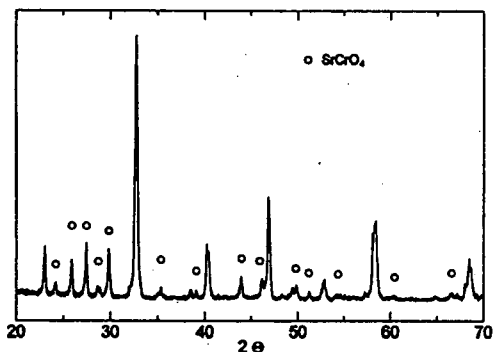


그림 1: 화학 조성이 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ 인 급냉 시편의 X-선 회절도(1223K, 공기, 120 시간 처리).

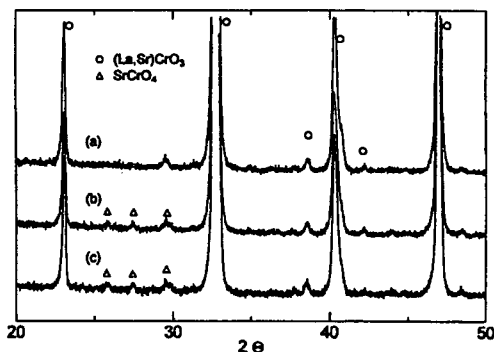


그림 2: Dornier사 시료 $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ 의 X-선 회절도 (공급 시료 (a), 1223K에서 250 시간 처리 시료 (b), 1223K에서 350 시간 처리 시료(c)).

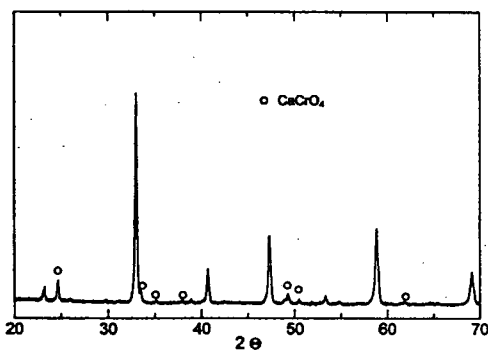


그림 3: 조성이 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CrO}_3$ 인 급냉 시료의 X-선 회절도(1223K, 공기, 열처리).