

**고체산화물 연료전지의 세라믹 Interconnect용
La_{0.8}Sr_{0.2-x}Ca_xCrO₃(x=0~0.2)계 분말의 합성
Synthesis of La_{0.8}Sr_{0.2-x}Ca_xCrO₃(X=0~0.2) based Powder
for Ceramic Interconnect of SOFC**

김중희*, 백동현, 송락현, 손희정, 정두환, 현상훈*, 신동열
한국에너지기술연구원 신연료전지연구팀, *연세대학교 세라믹공학과

1. 서론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)에 사용되는 연결재(Interconnect)는 단전지의 전기적 연결과 공기와 사용연료의 분리 역할을 한다. 이러한 연결재 재료로 사용하기 위한 재료는 고온의 작동온도와 산화분위기($p(\text{O}_2)=0.21\text{bar}$) 및 환원분위기($p(\text{O}_2)=10^{-14}\sim 10^{-16}\text{bar}$) 분위기에서 화학적으로 안정하고, 높은 전자 전도도를 가지며, 열팽창율이 단전지의 구성요소 특히 전해질과 비슷한 재료이어야 한다.[1-2] 이와 같은 요구조건을 만족하는 세라믹 연결재 재료로써는 현재까지 LaCrO₃가 가장 적합한 재료로 개발되어져 왔다. LaCrO₃의 전자전도는 ABO₃격자의 A 혹은 B 자리에 2가의 금속이온을 치환함에 의하여 증가한다. La자리에는 Sr이나 Ca 등, 그리고 Cr자리에는 Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al 등의 원소를 치환 고용시키는 연구들이 이루어지고 있다.[2-7]

Ca이 치환 고용된 LaCrO₃는 CaCrO₄ 및 Ca₃(CrO₄)₂등과 같은 저융점 액상의 형성으로 치밀한 소결체를 제조할 수 있는 것으로 보고되고 있지만 이들 저융점 액상으로 인하여 이차반응 생성상 생성 혹은 낮은 환원 분위기 안정성을 나타내며 Cr의 증발도가 높다는 단점들이 지적되고 있다. Sr이 치환 고용된 LaCrO₃ 연결재의 경우에는 고온 안정성이 우수하고 저융점 액상에 의한 이차 반응 생성상이 적은 장점이 있으며, Sr과 함께 B 자리에 Mg, Ni, Cu, Co 또는 V를 치환시켜 전도도, 결정구조, 열팽창계수, 화학적 안정성 및 물성을 조절할 수 있는 것으로 보고되고 있으나 소결성이 좋지 않아 고온(1600℃)의 낮은 산소 분압하에서 소결하여야 한다는 단점이 있다.[1-5]

본 연구에서는 지금까지의 연구들에서 La 자리에 Ca 혹은 Sr을 치환 고용시키는 방법과는 달리 Ca와 Sr을 동시에 치환 고용시키는 방법을 착안하여 LaCrO₃의 위와 같은 단점들을 보완하고 장점들을 이용하고자 하였다. 치환 고용시키는 Ca와 Sr의 전체량은 La에 대하여 20 mol%로 고정시키고 Ca와 Sr의 상대적인 양을 서로 다르게 변화시켰다.

본 연구의 실험을 진행하기 위하여 nitrate와 citric acid, ethylene glycol의 유기물 전구체로부터 페로브스카이트 산화물을 제조하는 pechini 공정을 이용하여 La_{0.8}(Sr_{0.2-x}Ca_x)CrO₃ (x = 0, 0.1, 0.15, 0.2)의 조성으로 Sr과 Ca의 양을 여러 가지로 변화시켜서 제조한 분말 특성을 평가하였으며, 이와 함께 sucrose 방법에 의하여 제조한 분말의 특성도 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 선정된 합성조성은 $\text{La}_{0.8}(\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x)\text{CrO}_3$ 으로 X=0, 0.1, 0.15, 0.2의 조성을 변화하여 합성하였다. 출발원료로써 Nitrate는 Lanthanum Nitrate Hexahydrate($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich co.), Strontium Nitrate($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich chemical co.), Chromium(III) Nitrate Nonahydrate($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich chemical co.), Calcium Nitrate Hexahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich co.)을 목표 조성에 맞게 적량하여 소량의 증류수와 혼합하여 nitrate 용액을 제조하였다. Pechini법은 제조된 nitrate 용액에 citric acid(junsei사)와 ethylene glycol(junsei사)을 1:1:1 몰비로, sucrose process는 nitrate와 sucrose(junsei사)를 1:1 의 몰비로 혼합하여 저온에서 혼합한 후 70°C까지 교반 하면서 가열하여 증류수의 용매를 증발시킨 점성을 갖는 젤상태의 중간물질을 얻은 후 100°C까지 건조로에서 5시간 유지하여 스폰지 상태의 resin을 형성하였다. 형성된 resin은 250°C에서 3시간 동안 charring하였고, 스폰지 형태의 resin을 가볍게 분쇄하였다. 이렇게 분쇄된 분말은 800°C, 900°C, 1000°C에서 각각 10시간씩 하소하였다. 얻어진 Resin의 열분해 특성을 조사하기 위하여 100°C에서 건조한 resin을 열분석기(독일 Netzsch사, STA 409PC LUxx)에 설치하고 30~1400°C 온도까지 승온속도 10°C/min로 Air 유량 20cc/min를 흘려주면서 측정하였다. 하소후 분말은 SEM(Phillips model SEM515), 입도분석기(Fritsch, model : Analysettee 22, Germany)를 이용하여 합성분말 입자 크기와 형태를 관찰하였으며, XRD(RINT 2000, Rigaku co., $2\theta=20\sim70^\circ$, scan rate: 1°/min)를 사용하여 합성된 분말의 결정상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 을 제조하는 과정 중에 일어나는 열분해 현상을 관찰하기 위하여 pechini 방법과 sucrose 방법으로 합성한 resin을 측정된 TG 분석 결과이다. pechini 방법에서 제조된 분말은 대략 65~70%의 중량감소가 열분해 과정에서 일어났다. 그리고 250°C와 350°C 부근에서 중량감소가 크게 일어나고 있으며, DSC 분석 결과 300~500°C 부근에서 비교적 큰 발열피크가 나타남을 알 수 있었다. sucrose 방법에 의하여 제조된 분말에서는 70~75%의 중량감소가 일어났으며, pechini법과 sucrose법에 의해 제조된 resin 모두 800~850°C 부근에서 열분해가 거의 종료됨을 알 수 있다. 이들 열분석 결과에서 나타나는 결과를 종합하여 볼 때 500°C의 온도까지 중량감소가 크게 일어나는 것은 polymeric resin에 흡착된 물의 탈수, 여러 가지 유기물 전구체의 분해와 결정수의 해리, 그리고 최종 탈수유기물의 연소에 의한 것으로 판단되며, 500°C 이후에서는 결정화가 일어나기 시작하여 carbonate의 분해와 oxygen loss에 의한 chromate의 chromite의 전이가 일어나고 최종 적으로 Perovskite 산화물이 형성되는 것으로 사료된다.[6]

그림 2는 각 분말의 하소온도를 변화하여 관찰한 분말입자 형상을 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 900°C의 온도에서 10시간 하소한 Pechini법에 의하여 제조된 합성분말의 입자크기는 대략 1 μm 이내의 크기를 갖으며, 1000°C의 높은 하소온도에서 열처리하였을 경

우에 입자는 다소 조대화 되어짐을 관찰할 수 있다.

미세한 입자의 분말의 형성을 위해서는 초기 citric acid와 ethylene glycol의 nitrate의 적절한 혼합비, 겔화 중에 형성되는 polymeric resin의 부푼 정도와 하소전 Resin의 분쇄 공정에 따라서 하소 분말의 응집과 최종 입자 형성이 영향을 받게 된다.[6]

그림 3은 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($X=0.15$) 산화물의 900°C, 1000°C에서 하소조건에 따른 X선 회절 분석 결과이다. 800°C 하소 분말에서 나타나는 결정상은 CaCrO_4 와 SrCrO_4 의 결정상이 관찰되며, 900°C 하소 분말의 경우는 CaCrO_4 의 결정상은 소멸되지만, SrCrO_4 의 결정상이 미량 잔류하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 1000°C 하소분말의 경우는 단일상의 perovskite 결정상이 얻어짐을 확인할 수 있었다.

따라서 본 실험에서는 최종 고체산화물연료전지용 연결재 제조를 위하여 LaCrO_3 의 La 자리에 Sr과 Ca이 동시에 치환 고용된 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 분말을 합성할 수 있었으며, 드리고 최종 소결체의 소결특성과 전도도 특성을 평가하여 그 특성을 연구하고자 한다.

4. 결론

고체산화물 연료전지용 세라믹 연결재로써 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($X=0\sim 0.2$)의 조성을 변화하여 pechini법에 의하여 제조된 하소분말의 특성을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Pechini법과 Sucrose법에 의하여 제조된 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 중간 전구체 Resin은 각각 800~850°C의 열처리 온도에서 열분해가 종료되었으며, 이때 무게 감량은 각각 65~70%와 70~75%가 일어났다. 전구체 Resin을 900°C에서 하소한 경우에 평균 입자크기가 1 μm 이내인 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$ Perovskite 분말을 얻을 수 있었다. 또한 여러 가지 하소 온도에서 열처리 한 결과 1000°C에서 단일상을 가진 Perovskite 분말을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 얻어진 결과를 토대로 Ca와 Sr이 동시에 치환 고용된 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($X=0\sim 0.2$) Perovskite 분말을 대량 합성하여 SOFC 단위 스택의 제작에 적용하는 연구를 계속 진행할 예정이다.

5. Reference

- [1] N. Q. Minh and Takehiko, Science and Technology of Ceramic Fuel Cell, Elsevier Science(1995).
- [2] A. Hammou, "Solid Oxide Fuel Cells", pp. 87-139, in Advanced in Electrochemical Science and Eng, Vol. 2, ed. H. Gerischer, VCH, Weinheim, Germany, 1992
- [3] K. Hilpert et.al., J. Electrochem. Soc., 143(11), 3642-3647 (1996)
- [4] D. H. Peck, Ph.D. Dissertation, RWTH Aachen, Germany, 1996
- [5] D. H. Peck et.al., J. Electrochem. Soc., 148(6), A657-A661 (2001)
- [6] N. Sakai et.al., J. Am. Ceram. Soc., 76(3), 609-16(1993)
- [7] Lone-Wen Tai, J. Mater. Res., 7(2) 511-519(1992)

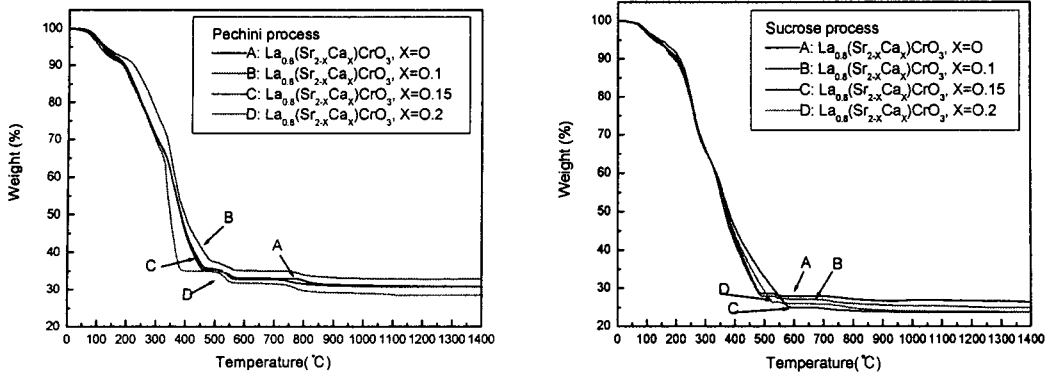


그림 1. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ ($X=0\sim 0.2$) TG분석곡선.

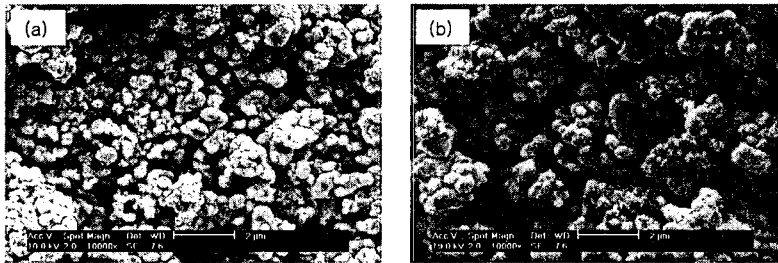


그림 2. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$ (a) 900°C, (b) 1000°C, 10hr 하소후 분말사진.

(Pechini process)

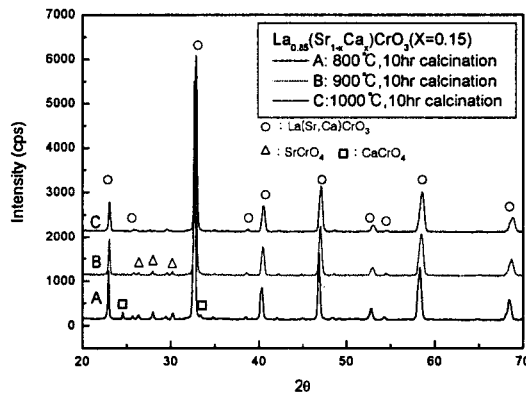


그림 3. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$ 합성분말의 900°C, 1000°C 하소 온도별 X-선 회절분석.

(Pechini process)