

SOFC 스택 제조를 위한 세라믹 연결재 코팅 특성에 관한 연구

A Study on the Coating technology of Ceramic interconnect for the stack of SOFC

이길용, 김중희, 손희정, 유승호, 류성남, 백동현, 송락현, 정두환, 신동열
한국에너지기술연구원 신연료전지연구센터

1. 서론

고체산화물 연료전지(SOFC)에서 사용되는 연결재의 주 기능은 각 단위 셀의 연료극과 다음 셀의 공기극을 전기적으로 연결하여, 공기와 사용연료의 분리역할을 하기위하여 사용된다. SOFC용 연결재는 다른 구성요소 소재보다, 고온의 작동온도와 산화분위기 ($p(O_2)=0.21\text{bar}$) 및 환원분위기($p(O_2)=10^{-14}\sim 10^{-16}\text{bar}$)에서 높은 전자 전도성, 낮은 이온전도성, 우수한 기계적강도가 요구되며, 상온에서 작동온도까지 다른 요소 소재들과 유사한 열팽창계수와 물리, 화학적으로 안정성이 요구된다. 현재, 연결재는 SOFC 스택 제조를 위한 핵심 재료로 여겨지고 있으며, 현재까지 LaCrO_3 가 가장 적합한 재료로 개발되어져 왔다.[1,2,3] 특히 Calcium이 치환 고용된 LaCrO_3 는 일부조성에서 CaCrO_3 및 $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ 등과 같은 저융점 액상 형성으로 치밀한 소결체를 제조 할 수 있는 것으로 보고 되고 있으며, Sr이 치환 고용된 LaCrO_3 연결재를 이용하여 Sr과 함께 ABO_3 구조에서 B자리에 Mg, Ni, Cu, Co등을 치환시켜 화학적 안전성 및 물성, 전도도를 조절할 수 있는 것으로 보고 되고 있다.[4] 연결재 코팅기술은 EVD, CVD, plasma spraying, tape casting 등 다양하게 연구되고 있다. 본 연구는 연결재 재료로 Pechini법을 적용하여, Ca-doped LaCrO_3 조성으로 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.27}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.41}\text{CrO}_3$ 를 제조하였으며, 이 분말을 이용하여, 세라믹 연결재 증착방법 중 저렴한 비용으로 대량 생산이 용이한 습식법(dip coating)과 plasma spray 코팅을 적용하여 보다 치밀하고, 높은 전기전도도를 갖는 연결재 코팅 방법을 연구하였다.[5]

2. 실험방법

본 연구에서는 연결재 재료로 Ca-doped LaCrO_3 조성의 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.27}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.41}\text{CrO}_3$ 와 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 를 Pechini법<그림1.>으로 제조하였으며, 1000°C 에서 5hr동안 가스결 후, 가속 Ball Milling하여 평균 $0.5\mu\text{m}$ 입자크기를 갖는 분말을 얻을 수 있었다. 또한, 코팅시 막의 밀착성을 증진시키기 위해 sand blasting시킨 flat tube 지지체를 사용하였다. 합성된 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.27}\text{CrO}_3$ 분말은 플라즈마 분사를 위하여, 스프레이 건조를 통해 입자를 과립화하여 분말을 대기중에서 Plasma spray 코팅하였다. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.41}\text{CrO}_3$ 분말은 습식법(dip coating)에 적용하였으며, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.05}\text{Ca}_{0.15}\text{CrO}_3$ (LSCC),

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (LCCC)는 연결재의 소결성 증진과 Calcium migration을 억제하고자 anode supported 지지체와 연결재사이의 Interlayer로 적용 시켰으며, 각각 LSCC(30wt%, 60wt%, 90wt%), LCCC(60wt%)의 혼합 슬러리 조건을 사용하였다. 연결재 코팅 후, 1400°C에서 8hr동안 완전소결 하였으며, plasma spray 코팅 후 작동조건에서 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CrO}_3$ 의 조성을 선택한 것은 alkaline earth doped lanthanum chromite은 Cr의 휘발로 인한 저온 소결이 곤란하여 Ca 과잉첨가로 저온 액상 소결 유도하고, Ca과잉조성에 의한 지지체(NiO-YSZ)로의 Ca migration에 의한 세라믹 연결재의 소결 곤란 및 계면에서 절연성 CaZrO_3 형성 방지를 위하여 NiO를 적용하였다.[6] <그림3-1.>는 NiO를 interlayer로 적용시킨 후, dip Coating 결과로 박리현상은 없었으나, 표면과 단면의 SEM 분석결과 다소 porous한 박막층이 형성되었으며, Ca이온이 지지체로 migration 되는 현상이 발생하였다. 이에 대하여 보다 치밀한 박막생성을 위해, slurry 제조조건을 변화시켰으며, Ca이온의 migration을 막기 위해 multi-interlayer를 적용하였다. <그림3-2.>는 90wt%NiO+10wt%LSCC Interlayer적용(a) SEM사진과 (10wt%,40wt%,70wt%)NiO + (90wt%,60wt%,30wt%)LSCC multi-interlayer적용(b) SEM사진, 70wt%NiO+30wt%LSCC, 40wt%NiO+ 60wt%LCCC Interlayer 적용(c) SEM사진이다. 위 사진에서 알 수 있듯이 미세조직에 의한 각 원소 분포에서와 같이 일부 Ca-migration에 의한 지지체로의 확산현상으로 치밀한 층을 형성할 수 없었으나 계면 박리현상의 문제점을 Interlayer를 적용하여 개선할 수 있었으며, 일부 치밀한 소결표면층을 확인할 수 있었다. 향후 Interlayer조성 변경을 통한 치밀한 연결재 층 확보를 위한 연구를 진행할 예정이다. <그림4.>은 plasma spray코팅 후 SEM사진으로 약 40 μm 의 비교적 치밀층을 형성하고 있으며, 또한 각 코팅층과 지지체 층의 원소 분포에서 알 수 있듯이 연결재의 전자전도 행로로써의 지지체중의 Ni원소와의 접합성이 양호하게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. Plasma spray 코팅 후 전기전도도를 측정결과 온도에 따른 면저항 값을 얻을 수 있었다.<그림5.>

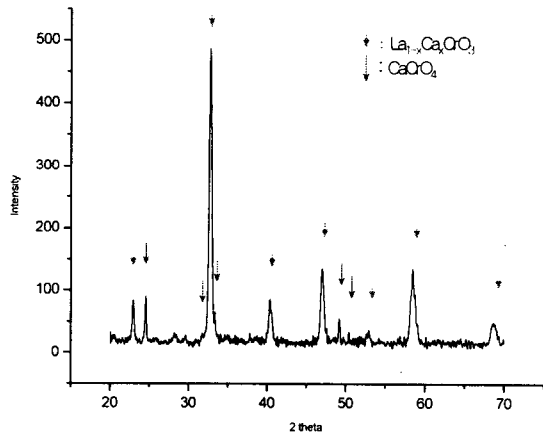
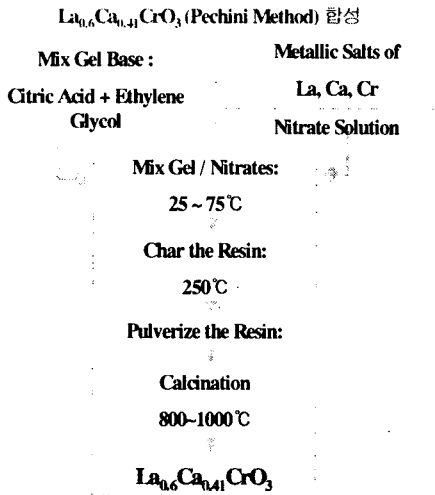
4. 결론

고체산화물 연료전지용 세라믹 연결재로써 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.27}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CrO}_3$ 의 제조 및 plasma spray법과 습식법의 적용결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Pechini법으로 평균입자크기 0.5 μm 의 분말을 얻을 수 있었으며, XRD 상분석결과 perovskite상($\text{La}_x\text{Ca}_y\text{CrO}_3$)과 CaCrO_4 를 얻을 수 있었다. 습식법 적용시 연결재를 직접 코팅하는 방법보다 interlayer 적용시에 보다 치밀하고, 세라믹 연결재의 소결성이 증진됨을 알 수 있었으며, 다양한 조성비를 적용하여 치밀한 연결재 층 확보를 위한 연구를 진행할 예정이다. Plasma spray 코팅결과 비교적 치밀층을 형성하였으며, 전기전도도 측정결과 700°C에서

1.1mΩcm²의 면저항 값을 얻을 수 있었다..

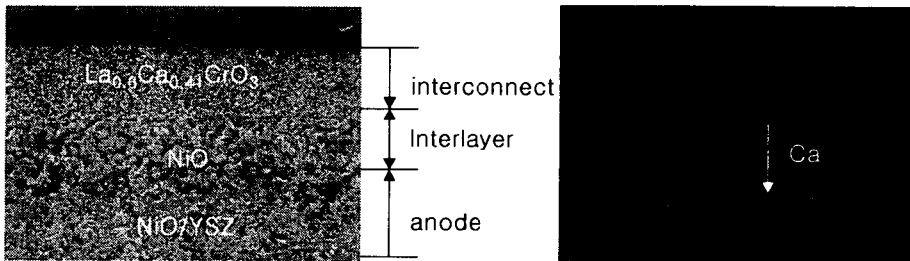
5. Reference

- [1] K. Hilpert et.al., J. Electrochem. Soc., 143(11), 3642-3647 (1996)
- [2] D. H. Peck, Ph.D. Dissertation, RWTH Aachen, Germany, 1996
- [3] N. Sakai et.al., J. Am. Ceram. Soc., 76(3), 609-16(1993)
- [4] Lone-Wen Tai, J. Mater. Res., 7(2) 511-519(1992)
- [5] N. Sakai et.al. Proceedings of the 2nd International symposium on SOFCs, 1991
- [6] M.Mori et.al Denki Kagaku, 59,314(1991)



<그림1.> Pechini법을 이용한 연결재 합성법

<그림2.> LCC합성분말의 1000°C 하소 후 X-선회절 분석



<그림3-1.> 습식법에 의한 NiO interlayer 적용결과 Ca migration 발생(La_{0.6}Ca_{0.41}CrO₃)



(a)

(b)

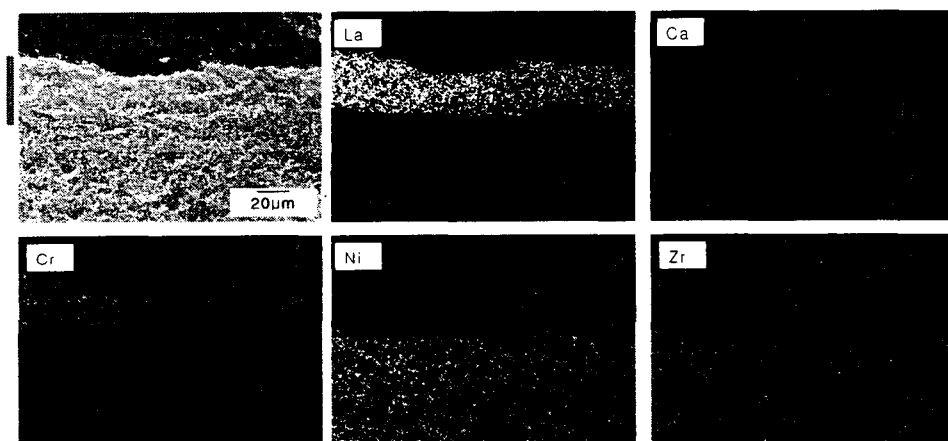
(c)

<그림3-2.> 습식법에 의한 multi-interlayer 적용결과 SEM사진

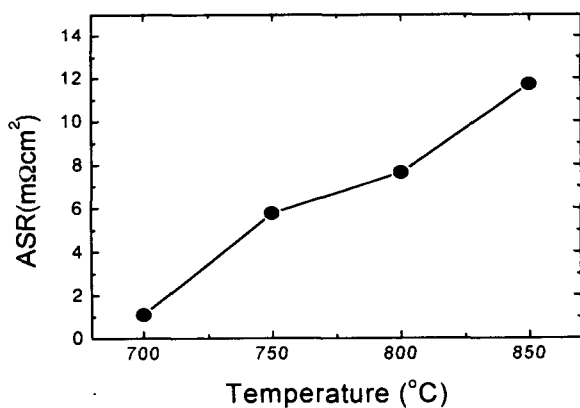
(a)90wt%NiO+10wt%LSCC Interlayer,

(b)(10wt%,40wt%,70wt%)NiO+(90wt%,60wt%,30wt%)LSCC multi-interlayer,

(c)70wt%NiO+30wt%LSCC, 40wt%NiO+60wt%LSCC multi-Interlayer



<그림4.> Plasma spray 코팅후의 미세조직과 각 원소 분포.(La_{0.75}Ca_{0.27}CrO₃)



<그림5.> Plasma spray 코팅 후 온도에 따른 면저항(Area specific resistance) 측정값.