

열 플라즈마 용사법에 의해 코팅된 SOFC 용 세라믹 연결재인 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ 특성 연구

박광연*, 임택형*[†], 이승복*, 박석주*, 송락현*, 신동렬*

*한국에너지기술연구원 연료전지연구단

Characterization and Preparation of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ Ceramic Interconnect Prepared by Thermal Plasma Spray Coating Process for SOFC

KWANGYEON PARK*, TAKHYOUNG LIM*, SEUNGBOK LEE*, SEOKJOO PARK*,
RAKHYUN SONG*[†], DONGRYUL SHIN*

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-Dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

ABSTRACT

In present work, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LCC) ceramic interconnect layer for SOFC was prepared by using thermal plasma spray coating process. The LCC powders were synthesized by Pechini method and calcined at the temperature of 1000°C. The prepared LCC powder was characterized by x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), particle counter, BET analysis, respectively. In addition, basic and essential properties of LCC layer coated by thermal plasma spray coating process such as the morphology of surface and cross section for coated layer, gas leak rate, and electrical conductivity were analyzed and discussed. Based on these experimental results, it can be concluded that the LCC layer coated by thermal plasma spray coating process can be suitable as a ceramic interconnect of SOFC operated at 800°C.

KEY WORDS : Solid oxide fuel cell(고체산화물 연료전지), Ceramic interconnect(세라믹 연결재), Thermal plasma spray coating(열 플라즈마 용사 코팅)

1. 서 론

연료전지는 수소와 산소의 화학적 에너지를 전기화학 반응을 이용해 전기에너지로 직접 변환시키는 장치로서 고효율이고 전력 생성 후 부산물이 물

이므로 오염 물질 방출의 문제가 전혀 없는 청정에너지 기술이다. 또한 연료가 공급되는 한 전기에너지는 계속 생성됨으로서 미래의 자동차 동력원이나 분산 발전장치로서 주목을 받고 있다¹⁾.

이러한 연료전지들 중에서 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 1세대인 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell: PAFC) 및 2세대

[†]Corresponding author : ddak@kier.re.kr

[접수일 : 2010.3.3 수정일 : 2010.4.21 게재확정일 : 2010.6.25]

인 용융탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell: MCFC) 등 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적다. 그리고, 연료 개질기가 필요 없으며 연료전지-가스터빈-증기터빈과 연계한 복합발전이 가능하다는 장점을 갖고 있다. 하지만 고온 작동으로 인한 SOFC 구성요소와 연결재 등이 내열성을 갖아야 하며, 재료 표면에서 형성된 보호 막의 박리나 균열 등으로 인해 전류집전과 밀봉 등에 문제점들을 갖고 있다²⁻⁴⁾.

SOFC 구성요소 중 연료극과 공기극 사이에서 전기적 연결뿐만 아니라 반응 가스들이 혼합되지 않도록 차단하는 분리막 역할을 하는 세라믹 연결재의 일반적인 요구 조건은 높은 전자전도성과 낮은 이온전도성, 연료와 공기에서 화학적 안정성, 다른 셀 구성품과의 열팽창계수 일치 등이 있다. 이러한 조건을 만족시키는 세라믹 연결재 후보 물질로는 $(\text{La}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Cr}, \text{Mg})\text{O}_3$ 조성과 $(\text{Y}, \text{Ca})\text{CrO}_3$ 조성이 있다. 그 중에서도 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LCC)는 1000°C에서 35S/cm의 전기 전도도 값을 갖고 있다. YSZ와 유사한 열 팽창 계수를 갖고 있어서 SOFC 용 세라믹 연결재로서 적용 될 수 있는 후보 물질이다⁵⁾.

SOFC 세라믹 연결재를 코팅하는 방법에는 EVD(electrochemical vapor deposition), 레이저 식각(laser ablation), 테이프 캐스팅(tape casting), 슬러리 코팅/소결과 열 플라즈마 용사(thermal plasma spraying) 방법 등이 있다. 이들 중 열 플라즈마 용사법은 코팅 피막의 적용 속도가 타 제조법에 비해 상당히 빠르며, 요구되는 피막의 물성 조절이 용이하고, 제조공정이 비교적 간편하여 대량 생산기법으로 많은 주목을 받고 있다⁶⁾.

본 연구는 SOFC의 세라믹 연결재로 사용되는 Perovskite 구조의 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ 분말을 페치니 법을 통해 제조하였다. 또한, 합성된 분말을 Spray dryer를 통해 구형의 입자 모형으로 제조하여 평판형 연료극 지지체 표면에 열 플라즈마 용사법으로 코팅하고 소결하여 치밀한 LCC 코팅 막을 형성시키고자 하였다. 코팅 막에 대한 전기적 특성을 비교 분석하였고, 이를 바탕으로 열 플라즈마 용사법에 의해 코팅된 LCC의 적용 가능성을 확인 하고자 하였다.

2. 실험방법

Pechini 법을 이용해 LCC 입자를 제조하기 위해 Lanthanum nitrate hexahydrate($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich co.), Calcium nitrate tetrahydrate($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich co.), Chromium(III) nitrate nonahydrate($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용했으며 증류수, citric acid(Junsei co.), ethylene glycol(Junsei co.)을 1:1:1 몰 비로 혼합해 약간의 열을 가해 교반하였다. 건조로에서 150°C로 2시간 유지하여 스펀지 형태의 레진을 형성한 후, 250°C에서 3시간 탄화시켰다. 탄화된 레진을 ethanol과 섞어 불밀 혼합한 후, 900°C, 1000°C에서 5시간 하소하여 X-선 분석(HPC-2500 XRD goniometer 6, $2\theta=20\sim 80^\circ$, scan rate: $3^\circ/\text{min}$.)을 실시해 단일 결정상 형성을 확인하였다.

합성된 LCC 분말을 분무건조법을 이용하여 과립형으로 만들어 플라즈마 용사 코팅에 적합하도록 만들었다. 분무건조를 하기 위한 슬러리 제조는 바인더 AP-5(Yuken-industry co.)를 LCC 분말의 2wt.%로 적량하여 혼합한 후 1:1 몰 비로 용매인 물과 섞어 48시간 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 30ml/min의 속도로 건조 챔버에 주입한 후 주입과 동시에 20,000 rpm 속도로 빠르게 회전시켜 슬러리를 건조 챔버 벽에 충돌시켜 과립형으로 제조하였다.

과립화된 LCC 분말의 단일 결정분석, 입자 형태와 크기를 확인하기 위해 XRD, SEM, Particle counter를 이용해 물성을 측정했으며, 1000°C에서 하소한 분말의 비표면적을 BET로 측정하여 분석하였다.

평판형 연료극 지지체 SOFC에 세라믹 연결재를 코팅했을 경우의 전기적 특성을 확인하기 위한 것이므로 평판형 연료극 지지체는 기존의 한국에너지기술연구원(KIER)에서 제조된 것을 사용하였다⁷⁾. 연료극지지체에 세라믹 연결재가 코팅될 부분을 마스크한 후 YSZ 전해질로 진공 슬러리 코팅하여 1400°C에서 5시간 소결하였다⁸⁾. Sand blast를 이용하여 세라믹 연결재가 코팅될 연료극 지지체의 표면에 220메시, 320메시 크기의 알루미늄 분말로 표면처리를 하였다. 코팅 층 용착 정도의 기준이 될 수 있

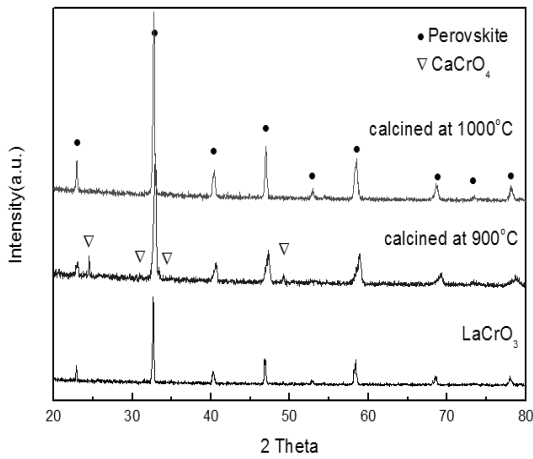


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ powder synthesized pechini method with calcined temperature.

는 연료극 지지체 표면 형상은 AFM(atomic force microscope)으로 분석했다. 최적의 플라즈마 용사 코팅 조건을 알아보기 위해 표면처리를 하지 않은 것과 알루미늄 분말 220메시, 320메시로 표면처리한 각각의 평관형 연료극 지지체 위에 거리와 이동속도를 변화시켜 과립형 LCC를 플라즈마 용사 코팅하였다. 용사코팅 변수로는 플라즈마 노즐과 지지체 표면의 거리를 각각 150mm, 200mm, 250mm로 변화시켰고, 스프레이 건의 이동속도를 400mm/s, 600mm/s로 변화시켜 용사하였다. SEM(HITACHI S-4700)을 이용하여 코팅 층의 표면과 단면의 형태를 분석했다. 또한 헬륨가스와 bubble meter(sensidyne gilian Gilibrator 2)를 이용하여 1기압에서 5기압까지 gas leak rate를 측정하여 세라믹 연결재로서 기체 밀봉 특성을 확인하였다. 또한, 열 플라즈마 코팅법을 이용해 코팅한 LCC 세라믹 연결재의 전기적 특성을 알아보기 위해 백금 메쉬와 백금선을 이용하여 시료를 만들었고, 공기 분위기에서 4단자법을 이용해 온도에 따른 전기 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Pechini 공정으로 제조된 플라즈마 용사 코팅용 LCC 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었

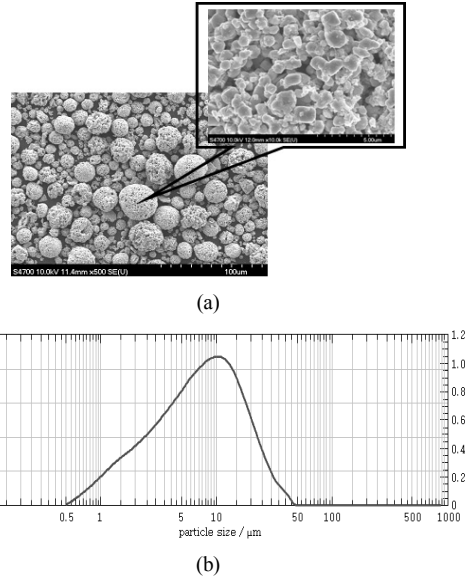
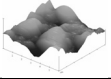

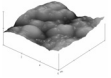

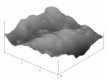



Fig. 2 SEM image(a) and particle size distribution diagram(b) of the $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$.

다. 분석 결과 900°C에서 5시간 하소한 경우 30도와 50도 부근에서 미세한 2차상(CaCrO_4)이 관찰됨을 확인할 수 있었다. 이러한 CaCrO_4 2차상을 제거하기 위해 1000°C에서 하소한 결과 900°C에서 하소한 것에 비해 이차상이 제거 됐으며, LCC Perovskite 결정구조가 잘 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다⁹⁾.

Fig. 2는 페치니 법으로 합성된 LCC 분말을 spray dryer 로 건조한 후 입자의 SEM 이미지와 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. SEM 분석 결과 건조된 LCC 분말들이 모두 구형의 입자 모형을 보여 플라즈마 용사 코팅 용으로 사용될 수 있는 과립형임을 확인했으며, 50nm~100nm의 입자들이 응집되어 큰 기공(pore)이 다수 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 BET 분석 결과 LCC의 비표면적은 $1.20\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 이렇게 응집되어 과립형으로 형성된 LCC 분말의 입자 분포를 Particle Counter를 이용하여 분석하였다. LCC의 평균입도(d_{50})는 $7.32\mu\text{m}$ 이며, 입도 범위(d_{10} ~ d_{90})가 각각 $1.76\mu\text{m}$ ~ $19.52\mu\text{m}$ 로 비교적 다양한 크기로 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 열 플라즈마 용사 코팅법은 고온으로 대상재료

Table 1 AFM images of anode-support surface with different sand-blasting treatment

Type of sand	Pressure	AFM		Rms(Rq)
None				231.83 nm
Alumina #220	4 kgf/cm ²			87.693 nm
Alumina #320	4 kgf/cm ²			165.69 nm

를 용융, 기화시켜 모재위에 용착시키는 방법이므로 모재 표면의 거칠기가 플라즈마 용사 코팅에 중요한 변수가 될 수 있다. Table 1은 sand blast 장비를 이용해 220메시, 320메시 크기의 알루미나 분말로 평관형 연료극 지지체의 표면처리를 실시한 후 AFM 분석을 통해 평관형 연료극 지지체 표면의 거칠기를 확인한 결과이다. 일반적으로 금속의 경우 매끄럽던 표면을 거칠게 하기위해 표면을 sand blast 처리한 후 용사코팅을 하지만, 세라믹의 경우는 분석결과 표면처리를 실시하지 않은 모재의 Rms(Root mean square) 값이 231.8nm로 가장 높았다. 320메시의 알루미나 분말을 이용한 표면의 Rms 값은 165.7nm 였고, 220메시 크기의 알루미나 분말을 이용한 연료극 지지체 표면은 87.7nm의 Rms 값을 보였다. 이 결과는 금속의 표면처리와는 반대의 결과로서, 세라믹의 경우 미세한 분말로 처리 할수록 표면이 더 매끄러워 진다는 것을 알 수 있었다. 표면처리를 한 두 평관형 연료극 지지체의 표면이 거칠기가 감소되어 매끄럽기 때문에 용융되어 용사된 LCC 분말들이 표면에서 전체적으로 또는 부분적으로 박리되는 현상이 나타나기도 했다. 따라서 오히려 sand blast 처리를 하지 않은 평관형 연료극 지지체에 열 플라즈마 용사 코팅이 더 잘 진행되는 결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 3는 LCC 세라믹 연결재 분말을 이용하여 열 플라즈마 용사 코팅한 평관형 연료극 지지체의 표면과 단면의 SEM 사진이다. Fig. 3 (a)와 (b)는

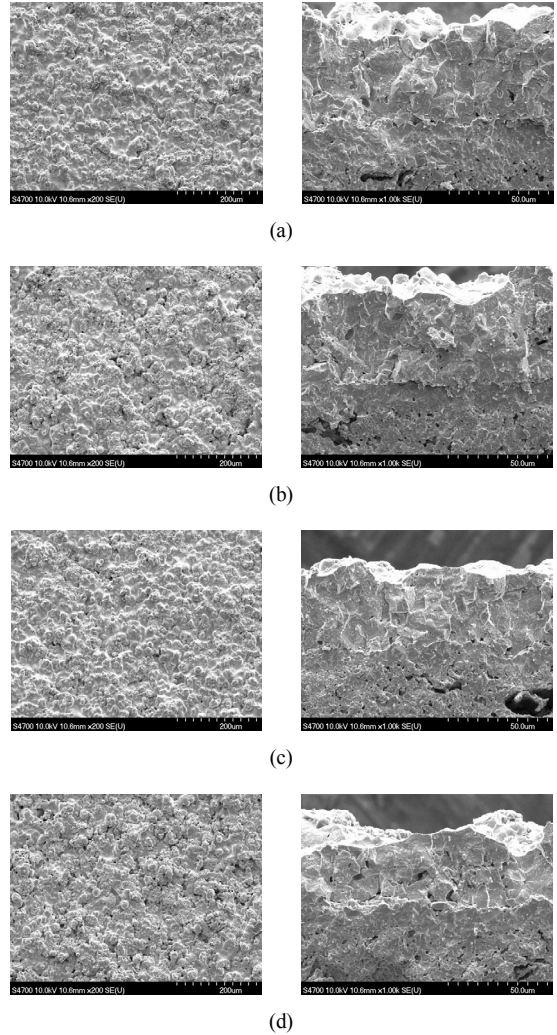


Fig. 3 SEM images of surface and fractured cross section of the $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ -coated anode supports with various plasma spray condition (a) $V=400\text{mm/s}$, $D=200\text{mm}$, (b) $V=400\text{mm/s}$, $D=250\text{mm}$, (c) $V=600\text{mm/s}$, $D=200\text{mm}$ and (d) $V=600\text{mm/s}$, $D=250\text{mm/s}$.

플라즈마 노즐과 평관형 연료극 지지체의 표면의 거리(D)를 200mm와 250mm로 유지 했으며, 플라즈마 용사 건 속도(V)를 400mm/s로 고정했다. Fig. 3 (c)와 (d)는 노즐과 평관형 연료극 지지체 거리는 앞과 동일하게 하고 플라즈마 용사 건 속도를 600mm/s로 증가시켜 코팅하였다. Fig. 3 (a)의 코팅 두께는 46.7 μm 이며, Fig. 3 (b)는 39.7 μm , Fig. 3 (c)는 34.2 μm 그

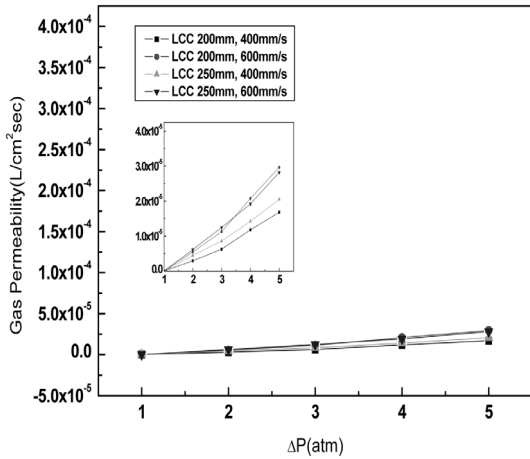


Fig. 4 Gas leak rate of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ coated anode-support as a function of pressure difference (He gas).

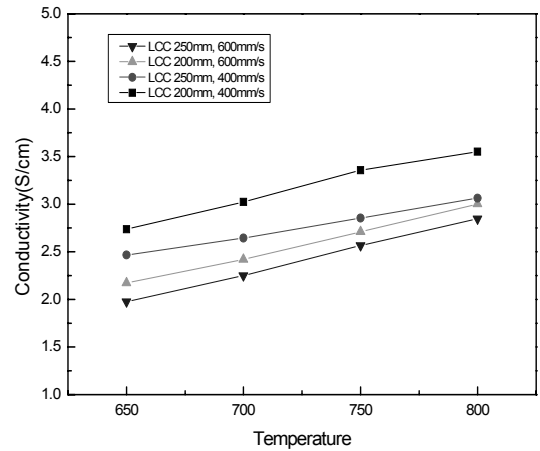


Fig. 5 Effect of operation temperature on electric conductivity of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ coated anode-support with a variation of plasma spary coating condition.

리고 Fig. 3 (d)는 $29.7\mu\text{m}$ 로 관찰되었다. 가까운 거리(200mm)와 느린속도(400mm/s)로 코팅한 Fig. 3 (a)의 두께가 가장 두꺼웠으며, 가장 멀리서 빠르게 코팅한 Fig. 3 (d)의 두께가 가장 얇았다. Sand blast 를 이용하여 표면을 처리한 평판형 연료극 지지체의 경우, 부분 또는 전체적으로 박리현상이 일어났으며, 150mm의 거리에서 용사했을 경우에는 세라믹 연결재 분말이 평판형 연료극 지지체에 직접적으로 충돌하면서 생긴 물리적인 충격으로 인해 평판형 연료극 지지체가 파괴되는 현상을 볼 수 있었다.

Fig. 4는 LCC 세라믹 연결재 분말을 이용하여 열 플라즈마 용사 코팅한 평판형 연료극 지지체의 가스 투과도를 측정된 결과이다. 가스 투과도는 He 가스를 평판형 연료극 지지체에 주입시켜 유출되는 가스의 양을 bubble meter를 통해 측정하였다. 4개의 평판형 연료극 지지체 모두 압력차를 3 atm.으로 유지해 $4.16 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ 이하의 gas leak rate 를 갖는 치밀한 막을 형성하고 있는 것을 확인하였다. 이 정도의 gas leak rate 이면 세라믹 연결재로서 기체 밀봉 특성에 만족하는 값⁸⁾이므로 SOFC 세라믹 연결재로서의 유용성을 확인할 수 있었다. 또한, 4개의 샘플 중에서 용사거리가 200mm 이고 400mm/s 의 속도로 코팅된 평판형 연료극 지지체가 가장 치밀한 세라믹 연결재 코팅 막을 형성함으로써 가장

낮은 gas leak rate 값을 나타냈다. 이는 앞서 평판형 연료극 지지체와 세라믹 연결재 사이의 surface 와 cross section에서 확인할 수 있었던 미세구조를 보이는 결과와 유사한 경향을 나타내고 있다.

세라믹 연결재의 전기적 특성은 실제 고체산화물 연료전지로의 적용가능성을 가늠할 수 있는 결정적인 요소들 중 하나이다. 지금까지의 세라믹 연결재 관련 연구들이 특정 온도에서만 전기적 특성을 분석하는 한계를 보였지만, 본 연구에서는 온도를 올리는 과정에서의 전기적 거동을 분석하였다. 이를 위해 열 플라즈마 용사법을 이용하여 평판형 연료극 지지체 위에 LCC 세라믹 연결재 분말(을 플라즈마 용사 코팅하였다. 그리고 각각의 온도 의존성을 확인하기 위해 상온~800°C의 온도 범위로 일정한 속도로 승온, 유지를 반복하면서 전기 전도도를 측정하였다.

Fig. 5는 LCC 코팅 시편에 대해 각각의 코팅 조건 별로 온도에 따른 전기전도도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보면 시편마다 차이를 나타내고 있는데 플라즈마 용사 코팅 조건 중에서 거리 200mm, 속도를 400mm/s로 했을 때 가장 높은 전기 전도도가 나타남을 확인할 수 있었다. 전기 전도도 측정 결과 SOFC 세라믹 연결재로서 사용할 수 있을 정도의 전기적 특성⁹⁾을 갖고 있음을 확인했으며, LCC 구성 성분 이외

에 세라믹 입자에 치환체(dopant)를 첨가하여 전기 전도도를 향상시키는 연구를 현재 수행 중에 있다.

4. 결 론

고체산화물연료전지(SOFC)에 사용되는 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ 세라믹 연결재의 열 플라즈마 용사 코팅용 분말 특성과 열 플라즈마 용사법을 이용하여 표면처리와 용사 변수에 따라 코팅된 평판형 연료극 지지체의 전기적 특성에 관한 연구결과는 다음과 같다.

- 1) 평판형 연료극 지지체의 표면을 sand blast를 이용하여 220메시, 320메시의 알루미나 sand로 처리한 한 경우 각각 Rms 값이 87nm, 165nm의 거칠기를 보였으며, 표면처리를 실행하지 않은 경우 Rms 값이 231nm로 나타났다. 거칠기를 높이기 위해 표면처리를 실행했지만 오히려 표면처리를 하지 않은 평판형 연료극 지지체의 거칠기가 더욱 높았다. 따라서, 표면처리를 한 평판형 연료극 지지체의 경우 LCC 코팅 막이 표면에서 전체적으로 또는 부분적으로 박리되는 현상이 발생했다.
- 2) 열 플라즈마 용사 코팅의 주요 변수인 스프레이 건 속도와 플라즈마 노즐과 지지체 표면과의 거리 변수에 따른 LCC 코팅 막의 특성은 근접한 곳에서 느린 속도로 코팅했을 경우가 두꺼운 막을 형성하였다.
- 3) LCC가 코팅된 지지체의 가스투과도는 3atm.에서 $4.16 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ 이하로 치밀한 코팅 막을 형성하였다. 이러한 값은 SOFC 용 세라믹 연결재로서 갖아야 하는 기체 밀봉 특성을 만족하는 값이라 할 수 있다.
- 4) 연결재가 코팅된 평판형 연료극 지지체의 전기 전도도는 온도 변화에 따라 전기전도도가 증가하는 현상을 보였다. 이는 전형적인 세라믹 연결재의 온도 증가에 따른 전하(carrier) 이동성과 계면반응성의 증가로 해석할 수 있다.

이러한 가스 투과도 및 전기전도도 측정 실험 결과를 바탕으로 플라즈마 용사 코팅 법에 의해 평판

형 연료극 지지체 표면에 코팅된 LCC 층이 실제 SOFC 세라믹 연결재로서 적용가능성이 있다는 결론을 내릴 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) W. Vielstich, H. A. Gasteiger and A Lamm, "Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications", Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, 2003, p. 121.
- 2) Ryan P. O'Hayre, Suk-won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals", Willy & Sons, New York, 2006, p. 11.
- 3) J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2003, pp. 23-26.
- 4) N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier Science, Netherlands, 1995.
- 5) 이길용, 백동현, 송락현, "고체산화물 연료전지용 (Ca,Sr)도핑된 LaCrO_3 계 세라믹 연결재 코팅층의 특성 연구", Vol. 8, No. 4, 한국전기학회, 2005, pp. 162-167.
- 6) R. Suryanarayanan(ed), "Plasma Spraying", World Scientific, Singapore, 1993.
- 7) Jong-Hee Kim, Rak-Hyun Song, Keun-Suk Song, Sang-Hoon Hyun, Dong-Ryul Shin and Harumi Yokokawa, "Fabrication and characteristics of anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell", Vol. 122, J. Power Sources, 2003, pp. 7-13.
- 8) 손희정, 임탁형, 이승복, 신동열, 송락현, 김성현, "진공 슬러리 담금 코팅 공정에 의한 고체산화물연료전지용 박막 전해질 제조에 관한 연구", 한국 수소 및 신에너지 학회 논문집, Vol. 17, 2006, pp. 204-211.
- 9) G. Y. Lee, J. H. Kim, R. H. Song, Y. G. Shul, D. H. Peck, T. H. Lim, D. R. Shin, "Properties of Cu, Ni, V doped LaCrO_3 interconnect materials for SOFC", Vol. 17, J. Electroceramics, 2007, pp. 723-727.