

열 플라즈마 용사법에 의해 코팅된 고체산화물 연료전지용 세라믹 연결재 특성 연구

*박 광연, 임 탁형, 이 승복, 박 석주, 신 동렬, **송 락현

Characterization and Preparation of Ceramic Interconnect of SOFC by Thermal Plasma Spray Coating Process

*Kwangyeon Park, **Tak-Hyoung Lim, **Seung-Bok Lee, **Seok-Joo Park, **Dong-Ryul Shin,
**Rak-Hyun Song

Abstract : LaCrO₃ series are the most common candidate materials for a ceramic interconnect for SOFC and the thermal expansion coefficient of these matches very well with that of YSZ electrolyte. In this study, characteristics of the coated films on the anode-support, which were formed by using La_{0.8}Ca_{0.2}CrO₃, La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃, La_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.1}Cr_{0.9}O₃ for ceramic interconnect for SOFC, were investigated. All powders showed single perovskite phase and the precursors had spherical shapes of 2 μ m~30 μ m. According to SEM analysis, coated film of LCC on pretreated anode-support was more thicker, whereas the coated film on untreated anode-support was densely formed. As the results of electrical conductivity of anode-support coated with the ceramic interconnects, LCCC exhibited the most excellent electrical conductivity of 0.15S/cm at 750 $^{\circ}$ 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 반응을 이용해 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로, 카르노 사이클(Carnot cycle)의 영향을 받지 않아 고효율이고 전기화학반응의 부산물이 물이므로 배출가스의 문제가 전혀 없는 청정에너지 기술이다. 또한 연료가 공급되는 한 에너지는 계속 생성하며, 환경오염에 미치는 영향이 적어 자동차 동력원이나 발전장치로 주목을 받고 있다.⁽¹⁾

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 1세대인 인산형 연료전지 및 2세대인 용융탄산염 연료전지 등 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료 개질기가 필요 없으며 연료전지-가스터빈-증기터빈과 연계한 복합발전이 가능하다는 장점 등을 가지고 있다. 하지만 고온 작동으로 인한 전기 구성요소와 연결재 등이 고가이고 재료 표면에서 형성된 산화물의 박리나 균열 등으로 인해 전류집전 및 밀봉 등의

문제점을 가지고 있다.⁽²⁻⁴⁾

SOFC의 구성요소 중 연료극과 공기극 사이에서 전기적 연결뿐만 아니라 각각의 반응 가스들이 혼합되지 않도록 차단하는 분리막(Separator)

- 1) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : angel4817@nate.com
Tel : (042)860-3297 Fax : (042)860-3739
- 2) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : ddak@kier.re.kr
Tel : (042)860-3608 Fax : (042)860-3739
- 3) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : sblee@kier.re.kr
Tel : (042)860-3466 Fax : (042)860-3739
- 4) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : sjpark@kier.re.kr
Tel : (042)860-3649 Fax : (042)860-3739
- 5) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : drshin@kier.re.kr
Tel : (02)860-3015 Fax : (042)860-3739
- 6) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : rhsong@kier.re.kr
Tel : (02)860-3578 Fax : (042)860-3739

역할을 하는 세라믹 연결재는 제조방법에 따라, EVD(Electrochemical Vapour Deposition), 레이저 식각(Laser ablation), Tape casting, 슬러리 코팅/소결과 열플라스마 용사(Thermal plasma spraying)가 사용되고 있다. 이들 중 열 플라스마 용사법은 피막의 적층 속도가 타 제조법에 비해 월등히 빠르며, 요구되는 피막의 기공도 및 두께의 조절이 용이하고, 피막제조 공정이 비교적 간편하여 대량 생산기법으로 주목 받고 있다.⁽⁵⁾

본 연구는 고체 산화물 연료전지에 사용되는 세라믹 연결재 Perovskite 구조의 $La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_3$, $La_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_3$ 분말을 열 플라스마 용사법을 이용하여 소결된 평판형 연료극 지지체 표면에 치밀한 코팅 막을 형성시키고 전기적 특성을 비교분석하여 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 플라스마용 분말 제조 및 분석

Pencini 법에 의해 합성된 분말을 구입하여 분무건조법을 통해 플라스마용 분말을 제조하였다. 분무건조를 하기 위한 슬러리 제조는 바인더 AP-5를 분말의 2wt.% 적량하여 넣은 후, 1:1 몰비로 용매인 물과 섞어 48시간 불밀 하였다. 불밀된 슬러리를 30ml/min의 속도로 Drying chamber에 투입시키고, 투입과 동시에 20,000RPM의 속도로 빠르게 회전시켜 슬러리를 Drying chamber 벽에 충돌시켜 플라스마용 분말을 제조하였다.

단일결정상 형성, 입자 형태와 크기를 확인하기 위해 XRD, SEM, Particle counter를 이용하였다. 또한, 1000℃에서 하소한 분말의 비표면적을 BET로 측정하여 분석하였다.

2.2 지지체 표면처리와 용사공정 변수에 따라 형성된 코팅막 분석

연료극 지지체식 고체 산화물 연료전지에 세라믹 연결재를 적용 했을 때의 전기적 특성을 알아보기 위한 것이므로 평판형 연료극 지지체는 NiO-YSZ 를 압출하여 제조하였다. 본 연구에 사용된 평판형 연료극 지지체는 한국 에너지 기술 연구원(KIER)에서 제조되어 사용 중이다.⁽⁶⁾ 이 지지체의 한쪽 면을 마스킹한 후 YSZ 전해질을 진공 슬러리 코팅하여 1400℃에서 5시간 소결하였다. 샌드 블라스트를 이용하여 마스킹 했던 지지체의 표면에 220메시, 320메시의 알루미늄 분말로 표면처리를 하였고, 표면의 거칠기에 따른 용융된 분말의 용착 정도를 알아보기 위해 AFM 분석을 실시하였다.

열 플라스마 용사에 사용된 Gas는 아르곤가스와 헬륨가스가 사용되었으며, 각각 30LPM과 35LPM의 유량으로 유입되었다. 전원 공급 장치를

통해 54.1Kw(102.4V, 528A)의 전력을 공급 시켰다.

최적의 용사코팅 조건을 알아보기 위해 표면처리를 하지 않은 것과 알루미늄 분말 220메시, 320메시로 표면처리한 각각의 지지체 위에 거리와 이동속도의 용사코팅 변수를 적용하여 LCC, LSC, LCCC 플라스마 분말을 이용해 코팅하였다. 용사코팅 변수로는 플라스마 노즐과 지지체 표면의 거리를 각각 150mm, 200mm, 250mm로 하였고, 스프레이 건의 이동속도를 400mm/s, 600mm/s로 정하여 용사하였다. 지지체 표면 위의 코팅막을 X-선 분석(HPC-2500 XRD goniometer 6, $2\theta=20\sim 80^\circ$, scan rate: $3^\circ/\text{min}$)으로 결정상 변화를 확인하였고, SEM(HITACHI S-4700)을 이용하여 코팅 층의 표면과 단면을 확인하였다. 또한 헬륨가스와 Bubble meter(Sensidyne Gilian Gilibrator 2)를 이용하여 1기압에서 5기압 까지의 Gas-leak test를 실시하여 가스밀봉 상태를 알아보았다.

2.3 코팅된 지지체의 전기전도도 측정

세라믹 연결재가 코팅된 각각의 지지체의 전기적 특성을 알아보기 위해 다이아몬드 절삭기를 이용하여 가로, 세로 15mm×15mm 크기로 절단한 후, 백금메시와 백금선을 이용하여 4단자를 제조하였다. 지지체의 코팅면과 백금메시와의 접촉면을 개선하기 위해 백금페이스트를 이용하였다. 전기전도도는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{\ell}{RA}$$

ℓ : 시편내부 전극길이, R : 측정된 저항값,

A : 시편의 단면적($W \times t$)

3. 결과 및 고찰

3.1 플라스마용 분말의 특성 평가

LCC, LSC, LCCC의 플라스마용 분말의 XRD분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석 결과 세 개의 분말 모두 Perovskite 구조가 형성 되었으며, 30도 전과 50도 부근에서 미세한 $CaCrO_4$ 와 $SrCrO_4$ 2차상이 발견 되었으나 전체적으로 단일상을 이루고 있는 것을 확인할 수 있었다. LCCC가 다른 두개의 분말에 비해 intensity가 낮으며, 피크의 폭이 넓은 것으로 보아 결정상의 정도가 작음을 알 수 있었다.

플라스마 코팅에 사용될 LCC, LSC와 LCCC 분말의 SEM 이미지와 입자의 크기 분포를 확인하였다. SEM 분석 결과 세 개의 분말 모두 구형

의 입자 모형을 보였으며, LCC와 LSC는 50nm~100nm의 입자들이 응집되어 큰 기공(pore)이 다수 보이는 반면, LCCC는 30nm 이하의 입자들이 응집되어 다량의 미세한 기공을 이루고 있으며, 높은 밀도를 갖는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 BET 분석 결과 LCC의 비표면적은 1.2011m²/g, LSC의 비표면적은 1.5694m²/g의 결과를 얻었으며, LCCC는 두 분말보다 3배 이상인 4.4224m²/g의 비표면적을 갖는 것으로 관찰 되었다. 이렇게 응집되어 구형을 이루고 있는 분말의 입자 분포를 Particle Counter를 이용하여 분석하였다. LCC, LSC와 LCCC의 평균입도(d50)는 각각 7.32μm, 13.13μm 그리고 13.63μm 이며, 입도 범위(d10~d90)가 각각 1.76μm~19.52μm, 2.99μm~28.05μm 와 2.70μm~31.92μm로 비교적 다양한 크기로 이루어진 것을 알 수 있다. 그리고 LSC와 LCCC의 곡선 보다 LCC의 곡선이 좀 더 가우스분포에 가깝게 보이는 것을 알 수 있다. 또한, LCCC의 입도 분포는 SEM 사진에서도 볼 수 있듯이 작은 입자보다는 10μm 이상의 입자가 주를 이루고 있는 것을 알 수 있다.

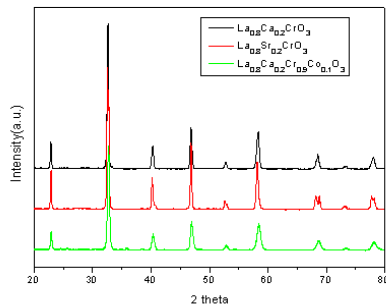


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the La_{0.8}Ca_{0.2}CrO₃, La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃, La_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.9}Co_{0.1}O₃ plasma powder

3.2 코팅 막 특성 평가

3.2.1 지지체의 표면처리에 대한 코팅 특성

열 플라즈마 용사법은 고온고압으로 대상재료를 용융, 기화 시켜 모재위에 용착시키는 방법이므로 모재 표면의 거칠기도 중요한 변수가 될 수 있다. Table 1은 sand blast를 이용하여 220메시, 320메시의 알루미나 분말로 평판형 연료극 지지체의 표면처리를 실시한 후 AFM 분석을 통해 거칠기를 확인한 결과이다. 금속의 경우 매끄러운 표면을 거칠게 하기위해 표면 sand 처리를 실시한 후 용사를 하지만, 세라믹의 경우는 분석결과 표면처리

를 실시하지 않은 모재의 거칠기가 231.8nm로 가장 높았다. 320메시의 알루미나 분말을 이용한 표면의 거칠기는 165.7nm 였고, 이 결과는 금속의 표면처리와는 반대의 결과로서, 세라믹의 경우 미세한 분말로 처리 할수록 표면이 더 매끄러워 진다는 것을 알 수 있다. 220메시의 알루미나 분말을 이용한 표면은 87.7nm의 값을 보였다. 표면처리를 한 두 지지체에는 표면이 더 매끄러기 때문에 용융되어 용사된 분말이 표면에서 전체적으로 또는 부분적으로 박리되는 현상이 나타났다. 이러한 접착강도를 증가시키기 위해서는 표면 거칠기가 커야 하므로 보다 미세한 알루미나 분말을 이용하여 처리를 해야 한다는 결론을 내릴 수 있다.

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

3.2.2 가스 투과도 평가

Fig. 2은 LCC 세라믹 연결재 분말을 이용하여 열 플라즈마 용사 코팅한 평판형 연료극 지지체의 가스 투과도를 측정된 결과이다. 가스 투과도는 He 가스를 지지체에 주입시켜 방출되는 가스의 양을 Bubble meter를 통해 측정하였다. 4개의 지지체 모두 압력차 3atm에서 1.0×10⁻⁵L/cm²sec 이하의 치밀한 막을 형성하고 있는 것을 확인하였다. 그 중 용사거리가 200mm이고 400mm/s의 속도로 코팅된 지지체가 가장 치밀함을 확인하였고, 앞선 미세구조 실험과 일치하는 결과이다.

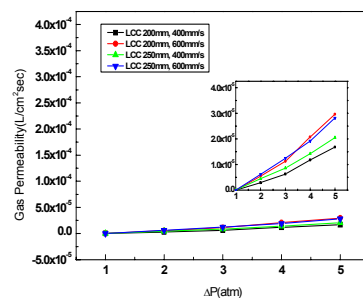


Fig. 2 Gas permeability of La_{0.8}Ca_{0.2}CrO₃ coated anode-support as a function of pressure difference(He gas)

3.3 세라믹 연결재가 코팅된 지지체의 전기적 특성 평가

세라믹 연결재의 전기적 특성(면저항, 전기전도도, 등)은 실제 고체산화물 연료전지로의 적용가능성을 가늠할 수 있는 결정적인 요소들 중 하나이다. 지금까지의 세라믹 연결재 관련 연구들이 특정 온도들에서만 전기적 특성을 분석하는 한계를 보였지만, 본 연구에서는 온도를 올리는 과정에서 나타날 수 있는 전기적 거동을 분석하기로 결정하였다. 이를 위해 열 플라즈마 용사법을 이용하여 연료극 지지체 위에 세라믹 연결재 파우더(LCC, LSC, LCCC)를 코팅하였고, 각각의 온도 의존성을 확인하기 위해 상온~800℃의 온도 범위로 일정한 속도로 승온, 유지를 반복하면서 면저항을 측정하였다.

Fig. 3은 LCC 코팅 시편에 대해 각각의 코팅 조건별로 온도에 따른 전기전도도 변화를 나타낸 것이다. 먼저 LCC의 경우(Fig. 3) 시편마다 큰 차이는 없지만 온도에 따른 전기전도도 변화가 가장 뚜렷하게 나타났다. 전기전도도 값이 다소 낮게 나타난 것은 세라믹 연결재의 전기적 특성 향상을 위해 치환체(dopant)를 첨가하지 않았기 때문으로 해석된다. 또한 온도 변화에 따라 민감하게 전기전도도가 변하는 것은, 다른 종류의 세라믹 연결재보다 온도 의존성이 높게 나타난다는 의미로 해석할 수 있고, 온도 증가에 따른 전하(carrier) 이동성과 계면반응성의 증가로 해석할 수 있다.

한 영향을 미쳤다는 사실과, 미세구조 실험 결과에서 나온 코팅층과 지지체의 접합 특성이 우수하다는 사실이다. 나아가 가스 투과실험 결과에서 나온 결론과 관련하여, 코팅층이 치밀하고 전기적 특성이 탁월하다는 사실로 부터 LCCC를 이용한 실제 고체산화물 연료전지로의 적용가능성이 충분하다는 결론을 내릴 수 있겠다.

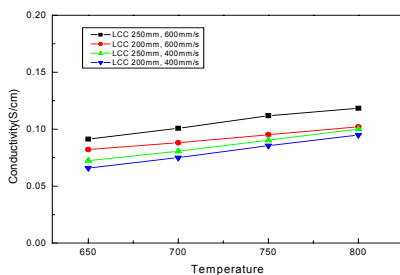


Fig. 3 Variation of electrical conductivities of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ coated anode-support as a function of temperature difference

4. 결 론

고체산화물 연료전지에 사용되는 세라믹 연결재 Perovskite구조의 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 플라즈마용 분말 특성과 열 플라즈마 용사법을 이용하여 표면 처리와 용사변수에 따라 코팅된 지지체의 전기적 특성에 관한 연구결과는 다음과 같다.

1) 스프레이건 속도와 플라즈마 노즐과 지지체 표면과의 거리 변수에 따른 코팅 막의 특성은 예상대로 가까운 곳에서 느리게 코팅했을 경우가 두꺼운 막을 형성하였다. 이 결과 플라즈마 용사법의 재현성을 확인 할 수 있었다.

2) 연결재가 코팅된 지지체의 가스투과도는 320메시의 알루미늄을 이용해 표면처리를 한 지지체를 제외하고는 모두 3atm에서 $1.0 \times 10^{-5} \text{L/cm}^2 \text{sec}$ 이하로 치밀한 코팅 막을 형성하였다.

3) 연결재가 코팅된 지지체의 전기전도도는 LCC의 경우 온도 변화에 따라 민감하게 전기전도도가 변하는 것을 보였다. 이것은 다른 종류의 세라믹 연결재보다 온도 의존성이 높게 나타난다는 의미로 해석할 수 있고, 온도 증가에 따른 전하(carrier) 이동성과 계면반응성의 증가로 해석할 수 있다.

References

- [1] W. Vielstich, H. A. Gasteiger and A Lamm, "Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications", Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, (2003).
- [2] Ryan P. O'Hayre, Suk-won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals" pp. 11, Willy & Sons, New York, (2006).
- [3] J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell SystemsExplained", 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, (2003).
- [4] N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier Science, Netherlands, (1995).
- [5] R. Suryanarayanan(ed), "Plasma Spraying", World Scientific, Singapor, (1993).
- [6] 변수일, "최신 재료전기화학" 청문각, pp. 391-430, Korea, (2003).
- [7] P. Fauchais, J. Phys. D : Appl. Phys. 37, (2004).