

고체산화물 연료전지용 (Ca,Sr) 도핑된 LaCrO₃계 세라믹 연결재 코팅층의 특성 연구

이길용 · 백동현 · 송락현[†]

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부

(2005년 11월 4일 접수 : 2005년 11월 18일 채택)

Characteristics of (Ca,Sr)-doped LaCrO₃ Coating Layer for Ceramic Interconnect of Solid Oxide Fuel Cell

Gil-Yong Lee, Dong-Hyun Peck, and Rak-Hyun Song[†]

Hydrogen & Fuel Cells Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea

(Received November 4, 2005 : Accepted November 18, 2005)

초 록

본 연구는 Pechini법을 이용하여 Ca과 Sr이 도핑된 LaCrO₃계의 La_{0.6}Ca_{0.41}CrO₃ (LCC41), La_{0.8}Sr_{0.05}Ca_{0.15}CrO₃ (LSCC), La_{0.75}Ca_{0.27}CrO₃ (LCC27) 분말들을 제조하여, 분말의 소결 특성 및 코팅층의 특성을 조사하였다. 제조된 LCC41, LSCC, LCC27 분말은 각각 0.6, 0.9, 1.5 μm의 평균 입자크기를 가졌으며, LCC41의 경우 1400°C에서 98% 이상의 소결 밀도를 나타내었다. 연료극 지지체상의 LSCC 코팅은 LCC41층에 있는 Ca의 이동을 어느 정도 억제하는 역할을 하는 것으로 나타났다. 대기 용사 코팅된 LCC27은 치밀한 코팅막을 형성하였으며, 이 코팅층 위에 LCC41을 습식 코팅할 경우 더욱 치밀하고 높은 전기전도도를 갖는 코팅막을 얻을 수 있었다. 용사코팅된 LCC27, 습식 코팅된 LCC41은 높은 전기전도도를 나타내었으나, LSCC의 경우 낮은 소결성으로 인해 전기전도도가 작게 나타났다.

Abstract: Using Pechini method, we synthesized the La_{0.6}Ca_{0.41}CrO₃ (LCC41) and La_{0.8}Sr_{0.05}Ca_{0.15}CrO₃ (LSCC) powders for slurry dip coating, and La_{0.75}Ca_{0.27}CrO₃ (LCC27) powder for air plasma spray coating. The sintering property of the powders and their coating properties were investigated. The average particle sizes of the LCC41, LSCC, LCC27 were 0.6, 0.9, 1.5 μm, respectively. The relative density of LCC41 bulk was to be found about 98%. The LSCC coating on anode support prevented Ca migration of the coated LCC41 on the anode some or less, which was confirmed from EDS result. The air plasma spray-coated LCC27 with the dip-coated LCC41 were more dense and showed better electrical conductivity than those of the air plasma spray-coated LCC27 and the dip-coated LSCC and LSCC41. The LCC41 and LCC27 showed good electrical conductivities, but the LSCC had a poor electrical conductivity probably due to low sinterability

Keywords: Ceramic interconnect, (Ca,Sr) doped LaCrO₃, Pechini method, Slurry dip coating, Air plasma spray coating.

1. 서 론

고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)의 핵심 부품으로 사용되는 세라믹 연결재는 단전지들을 전기적으로 서로 연결하고 공기극과 연료극에 각각 사용하는 연료와 공기가 서로 혼합되는 것을 막는 역할을 한다. 이러한 목적을 위해 요구되는 특성으로는 1) 고온의 산화 및 환원분위기에서 화학적으로 안정하고, 2) 높은 전기전도도를 가지며, 3) 열팽창률이 다른 구성요소와 비슷해야 하며, 4) 실온 및 작동온도(600-

1000°C)에서 산소와 연료가스를 분리할 수 있도록 치밀하여야 한다. 이 같은 요구조건을 만족하는 세라믹 재료로는 ABO₃ perovskite 구조를 가진 LaCrO₃계 재료가 가장 대표적으로 사용되고 있다. LaCrO₃는 높은 내열성(m.p.≤2400°C)을 가지며, 고온의 산화 및 환원분위기에서 안정하고, 높은 전자전도성을 갖고 있다. LaCrO₃는 Cr 이온의 3d 밴드의 홀(hole)에 기인한 p형 반도체로써 La 또는 Cr 자리에 2가 금속 이온이 치환됨으로써, 전하보상전이를 일으켜 재료의 전자전도성을 증가시켜준다. LaCrO₃계 재료는 산소분압이 낮은 환원분위기에서는 전하보상으로 산소공공이 형성되어 전자전도도는 낮아지게 되며, 환원분위기하에서는 이온전도가 증가하게 된다.

[†]E-mail: rhsong@kier.re.kr

LaCrO₃계 재료의 소결성을 높이기 위해 A(Sr,Ca) 또는 B (Mg, Co, Al, Cu, Ni, Fe) 자리에 다른 금속이온을 도핑시키는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. Sr이 도핑된 LaCrO₃계 재료는 고온안정성이 우수하고 저융점 액상의 2차 반응생성상이 적다는 장점을 가지고 있으나, Ca 도핑에 비해 상대적으로 소결성이 낮아 고온(1600°C)의 낮은 산소 분압하에서 소결시켜야 하는 단점이 있다. 또한, Sr과 함께 B 자리에 Mg, Ni, Cu, Co 또는 V를 치환시켜 전기전도도, 결정구조, 열팽창계수, 화학적 안정성 등의 물성에 대한 연구도 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ Ca이 도핑된 LaCrO₃계 재료는 소결시 저융점의 액상을 형성하므로 치밀한 소결체를 얻을 수 있고, 소결온도를 낮출 수 있는 장점을 가지고 있지만, YSZ와 함께 소결시 도핑된 Ca의 이동현상이 발생하고, 높은 Cr 휘발성으로 인해 소결체의 화학적 안정성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 널리 사용되고 있는 Ca 도핑 세라믹 연결재의 문제점인 Ca 이동 현상은 연료극 또는 공기극 지지체상에 코팅하여 공소결(co-sintering)함으로 인해 발생하는 것으로, Ca 이동 현상이 나타나며, 연결재 코팅막의 Ca 농도가 감소하기 때문에^{6,7)} 소결성이 현저히 감소하게 된다. 또한 연결재 코팅층의 경우 공소결로 인한 이러한 원소들의 이동 및 코팅시 존재하는 여러 가지 결함들로 인해 가압 성형으로 제조된 펠렛 시료와는 미세구조 및 조성의 차이로 인해 소결 거동 및 전기적 특성 등이 다르게 나타날 수 있다.

본 연구에서는 저온형 고체 산화물 연료전지에 많이 사용되는 연료극 지지체형 단전지를 제조하기 위한 연구의 일환으로, Ca 이동의 억제를 통해 다공성 연료극 지지체상에 치밀한 세라믹 연결재의 코팅층을 얻기 위한 연구를 수행하였으며, Ca 도핑된 것과 Ca 및 Sr이 함께 도핑된 LaCrO₃ 연결재 코팅층을 제조하여 그 특성을 조사하였다. 사용된 세라믹 연결재 소재는 Pechini 법을 이용하여 미세한 분말을 제조하였으며, Ca 도핑된 것은 코팅층의 특성에 미치는 Ca 농도의 효과를 조사하기 위해 농도를 달리하여 제조하였다. 본 연구의 모든 코팅공정은 슬러지법인 슬러리 딥코팅법(slurry dip coating process)을 사용하였으나, 다만 Ca 농도가 낮게 코팅된 것은 소결이 어렵기 때문에 대기 용사코팅으로 코팅막을 형성하였다.

2. 실험 방법

세라믹 연결재용 분말은 Pechini법을 사용하여 제조하였으며, 출발 물질로 Lanthanum Nitrate Hexahydrate(La(NO₃)₃·6H₂O, Sigma-Aldrich Co.), Strontium Nitrate(Sr(NO₃)₂, Aldrich Chemical Co.), Chromium(III) Nitrate Nonahydrate(Cr(NO₃)₃·H₂O, Aldrich Chemical Co.), Calcium Nitrate Tetrahydrate(Ca(NO₃)₂·4H₂O (Sigma- Aldrich Co.))를 사용하여 Ca 도핑농도가 다른 La_{0.6}Ca_{0.4}CrO₃(LCC41)⁸⁾와 La_{0.75}Ca_{0.27}CrO₃(LCC27), 그리고 Sr과 Ca을 함께 도핑된 La_{0.8}Sr_{0.05}Ca_{0.15}CrO₃(LSCC) 분말을 제조하였다. LCC41⁸⁾의 조성은 기존의 공기극 지지체상에 코팅이 가능하다고 알려져 있는 조성을 사용하여 연료극 지지체상에 코팅시 그 효과를 조사하고자 하였다. 제조순서는 보면, 먼저 LSCC, LCC41, LCC27 조성비가 되도록 출발물질을 각각 칭량하여, 증류수, Citric acid(Junsei co.)와 Ethylene glycol(Junsei co.)을 동일한 몰비로 혼합하였다.⁹⁾ 이들 금속염 수용액을 핫플레이트에서 교반하면서 일정 온도로 유지하였다. 겔(gelation)화 된 금속염은 150°C에서 2시간 유지시켜 스펀지 형태의 고분자 레진(polymeric resin)을 형성시킨 후, 다

시 250°C에서 3시간동안 탄화(charring)시켰다. 탄화시킨 시료는 에탄올과 혼합하여 불밀을 사용하여 분쇄하여 건조시킨 후 1000°C에서 5시간동안 열처리하였다. 제조된 분말은 SEM(Phillips model SEM515), XRD(RINT 2000, Rigaku co., 2θ=20~70°, scan rate: 3°/min), Particle analyzer(Fritsch co.)를 사용하여 입자형태, 결정상, 입자크기 등을 관찰하였다. 제조된 LCC41 분말은 소결 특성을 조사하기 위해 일축가압성형(97 MPa/cm²)하여 펠렛을 제조한 후 1400-1600°C의 온도 범위에서 소결하였다.

제조된 분말을 딥코팅(dip-coating)을 하기 위해 LCC41 및 LSCC 분말들을 PVB, 분산제, 계면 활성제 등 유기 물질과 함께 이소프로필 알콜 용액에 첨가하여 딥 코팅용 슬러리를 제조하였다. 제조된 LSCC 슬러리는 실험조건에 따라 연료극 지지체, 탄소종이 지지체 위에 딥코팅을 실시하였으며, LCC41의 경우 연료극 지지체 또는 탄소종이(carbon paper) 지지체 위에 먼저 대기 플라즈마 용사 코팅층 LCC27 또는 딥코팅 층 LSCC를 형성한 후 그 위에 코팅을 실시하였다. 연료극 지지체(anode-supporter)는 약 50%의 기공을 함유하고 있으며, 금속 Ni을 40 Vol.% 함유한 NiO와 8 mol% Y₂O₃ 안정화 ZrO₂(YSZ)로 구성되어 있고, 제조된 지지체는 1300°C에서 가소결한 후 딥코팅을 실시하였다. 코팅된 세라믹 연결재는 1400°C, 대기중에서 5시간동안 소결하였다. 탄소종이(Toray Carbon Paper) 위에 코팅을 실시한 이유는 연료극 지지체 위에 코팅된 세라믹 연결재를 고온에서 소결할 경우, 계면반응으로 CaZrO₃ 등⁷⁾의 절연성 물질이 형성되어 코팅층의 전기전도도에 영향을 미칠 수 있기 때문이며, 탄소종이 위에 코팅한 후 고온 소결하면 탄소종이는 연소되어 제거되기 때문에 계면반응 물질의 효과가 배제된 코팅층 고유의 전기전도도 값을 얻을 수 있다.

LCC27의 경우 대기 플라즈마 용사코팅(air plasma spray coating)을 실시하였으며, 코팅전에 스프레이 건조기(spray drier)로 구상 분말을 만든 후 플라즈마 코팅을 실시하였다. 플라즈마 용사코팅은 대기 용사코팅기(Sulzer Metco Co.)를 사용하여 3회 반복 코팅하였다. 용사코팅된 시편은 1200°C에서 3시간동안 대기 중에서 소결하였다. 소결된 모든 코팅층의 전기 전도도는 4단자(4-probe method)법을 이용하여 600-900°C에서 측정하였다. 소결체의 미세구조는 소결체 단면을 연마한 후 열처리하여 SEM으로 관찰하였다. 코팅지지체로 사용한 탄소종이의 잔류물을 조사하기 위하여 동일크기의 탄소종이를 같이 열처리하여 소결 온도에서 탄소종이가 완전히 제거됨을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 (Ca,Sr) 도핑된 LaCrO₃ 합성 분말의 소결 특성

Fig. 1은 출발 금속염 물질로부터 LCC41 분말을 제조하는 과정 중에 150°C에서 열처리하여 얻은 고분자 레진의 열중량 분석(TGA) 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 400-500°C의 온도 구간에서 약 20%의 급격한 중량 감소가 일어나는데, 이러한 중량 감소는 고분자 레진을 구성하는 유기물의 연소에 의한 것으로 판단되며, 700°C 이후에서 관찰되는 약 10%의 중량 감소는 탄화물의 분해에 의한 것으로 여겨진다. 800°C 이후에 나타나는 완만한 중량감소는 저온 생성상인 Lanthanum chromate가 perovskite 구조의 Lanthanum chromite로 전이되는 과정에서 일어나는 산소 생성에 따른 것으로, 이 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다.

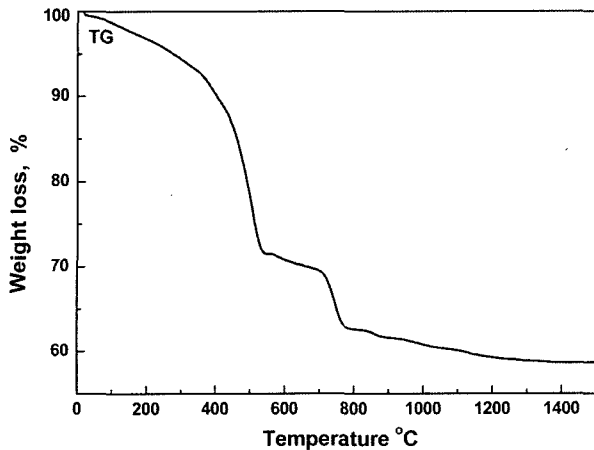


Fig. 1. TG curve of the polymeric resin for the composition of LCC41.



이와 같은 결과는 Tai 등¹⁰⁾이 제시한 결과와 일치하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 1000°C에서 5시간 하소 열처리하여 얻은 LCC27, LSCC, LCC41 분말의 XRD 결과를 나타낸 것이다. LCC27, LSCC, LCC41 분말들은 모두 perovskite 결정상으로 이루어진 것을 알 수 있으나, LCC27 분말과 LCC41 분말에는 CaCrO₄ 조성의 2차상이 소량 포함되어 있다. 이러한 결과는 과량으로 도핑된 Ca에 의하여 CaCrO₄가 생성된 것으로 판단되며, Carter 등¹¹⁾이 보고한 Ca이 30 mol% 이상 고용되면 Ca이 분리되어 CaCrO₄ 상으로 형성된다는 결과와 동일한 경향을 나타내고 있다. Fig. 3과 4는 하소한 분말의 SEM 사진과 입도분석 결과를 나타낸 것이다. LCC27 분말(Fig. 3(a))의 경우 과잉 Ca으로 인

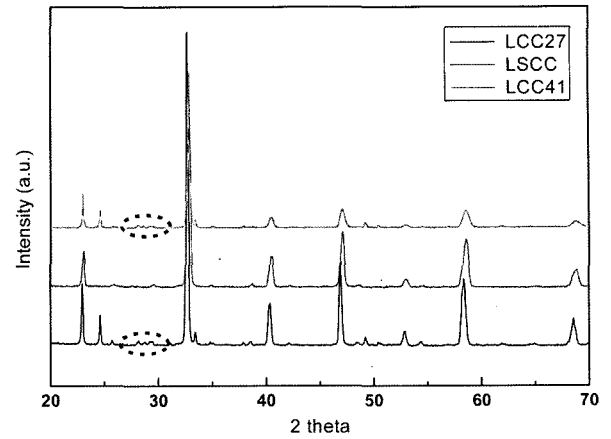


Fig. 2. X-ray patterns of LCC27, LSCC and LCC41 powders calcined at 1000°C for 5 hr in air.

하여 다른 분말에 비해 입자의 성장 및 응집현상이 상대적으로 많이 진행된 것을 관찰할 수 있다. Fig. 3(b)에 나타낸 LSCC 분말의 경우 LCC41 분말보다 입자 크기가 큰 것을 알 수 있다. Fig. 3(c)에 나타낸 LCC41 분말의 경우 입자크기가 작고 입도 분포도 좁은 것을 알 수 있으나 다소 응집된 상태를 확인할 수 있다. 입도분석을 통하여 얻은 LCC41, LSCC 그리고 LCC27 분말의 평균입도는 각각 0.6 μm, 0.9 μm 및 1.5 μm였다. Fig. 5는 LCC41 분말의 소결특성을 알아보기 위해 합성 분말을 일축 가압 성형한 후 1400°C, 1500°C 및 1600°C에서 각각 5시간 동안 소결하여 얻은 소결체의 미세조직을 나타낸 것이다. LCC41 소결체의 상대밀도는 98%-99% 이었다. 이는 고온에서의 Cr 휘발로 인하여 소결성이 낮아지기 보다는, ABO₃ perovskite 구조의 A자리에 과잉 치환된 Ca에 의하여 Cr이 약간 부족한 경우에 소결성이 더 좋아진다는 Sakai 등¹²⁾의 결과와

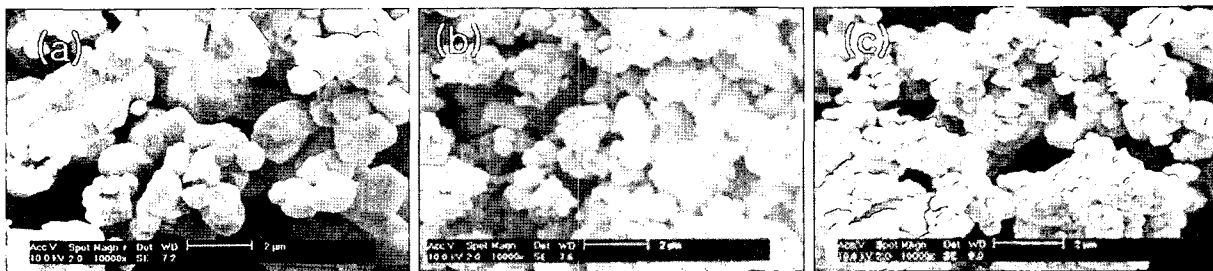


Fig. 3. SEM images of (a) LCC27, (b) LSCC and (c) LCC41 powders calcined at 1000°C for 5 hr in air.

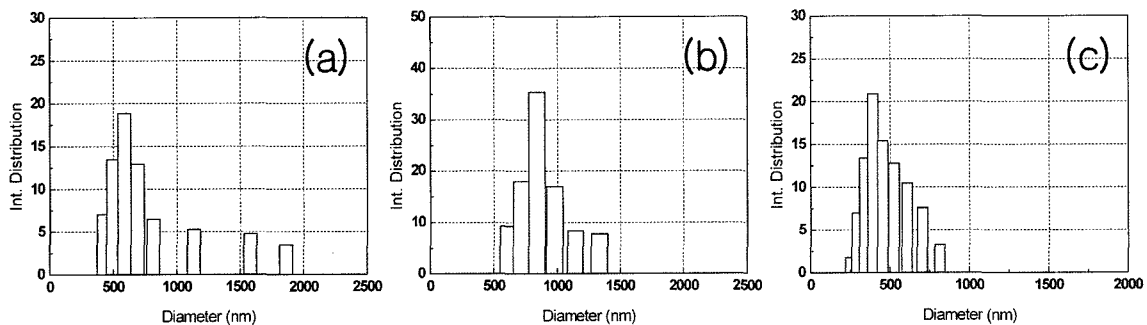


Fig. 4. Particle size distribution of (a) LCC27, (b) LSCC and (c) LCC41 powders calcined at 1000°C for 5 hr in air.

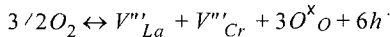


Fig. 5. Microstructures of LCC41 samples sintered at (a) 1400°C, (b) 1500°C, (c) 1600°C for 5 hr in air.

일치하는 것을 확인할 수 있었다. 이들은 1300°C의 소결온도에서도 95%의 상대 밀도를 얻을 수 있다고 보고하였다. Fig. 5(a)에서 알 수 있는 바와 같이 소결체를 구성하는 결정립들의 크기가 1 μm 이하인 것을 관찰할 수 있는데 이는 결정립이 소결동안에 액상인 CaCrO₄에 의하여 액상소결이 진행되었기 때문인 것으로 사료된다. 소결온도가 증가함에 따라 Fig. 5(b)에서 관찰할 수 있듯이 입계가 비교적 확실하게 나타나며, 2 μm 이하의 결정립으로 성장된 것을 확인할 수 있으며, 1400°C 소결 온도에서 나타난 액상소결의 흔적들인 작은 입자들이 일부 관찰되었다. Fig. 5(c)에서는 2 μm 이상의 결정립들이 관찰되며, 1500°C 소결시에 일부 관찰되는 작은 결정립들이 관찰되지 않는 것으로 보아, 작은 결정립들이 큰 결정립에 흡수된 것으로 여겨진다.

3.2 (Ca,Sr) 도핑된 세라믹 연결재 코팅층의 전기전도도 특성

일반적으로 LaCrO₃계 재료의 전기전도 메커니즘은 아래와 같은 식으로 표현할 수 있다.



여기에서 V'''_{La} 와 V'''_{Cr} 는 La과 Cr의 공공이며, O^x_O 는 산소자리, $6h^+$ 는 전자 홀을 의미한다. 세라믹의 전기적 전도는 산소 공공자리에서 전자의 hopping 현상에 의하여 일어난다. 치환형태에 따라 $[M'_{La}]$ 혹은 $[N'_{Cr}]=[Cr'_{Cr}]$ 로 표현할 수 있으며, La 자리에 Ca이 치환된다면, $h^+=Cr'_{Cr}$ 과 같은 의미이다. Ca 치환의 경우, $[M'_{La}]$ 혹은 $[N'_{Cr}]=2[V_O]+[Cr'_{Cr}]$ 가 $[Ca'_{La}]=2[V_O]+[Cr'_{Cr}]$ 형태가 된다. 따라서 높은 산소분압에서는 칼슘농도가 증

가하면 전기전도도가 높아진다는 것을 알 수 있다.

Table 1에는 문헌¹³⁾에 발표된 Ca 또는 Sr이 도핑된 LaCrO₃계 재료의 전기전도도와 본 연구에서 얻어진 코팅층의 전기전도도 값을 나타내었다. LCC41과 LSCC의 전기전도도는 탄소종이 위에 슬러리 딥코팅한 후 소결하여 탄소종이를 제거하고 코팅층만을 측정된 값이고 LCC27은 탄소종이 위에 대기 플라즈마 용사 코팅하고 소결하여 탄소종이를 제거한 후 코팅층만을 측정된 값이다. 순수한 LaCrO₃의 전기전도도는 0.34 S cm⁻¹로 매우 낮음을 알 수 있다. 본 연구에서 제조한 용사코팅 LCC27 시편의 전기전도도는 17.3 S cm⁻¹로 LCC30의 18 S cm⁻¹ 값보다 낮게 나타났으며, LCC41 시편의 전기전도도는 31.7 S cm⁻¹ 값으로 가장 높았고, Ca의 함량 증가에 따라서 전기전도도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 Ca 농도가 증가함에 따라 산소 공공 및 Cr자리의 홀 농도가 증가하게 되어 전기전도도가 증가하게 됨을 의미한다. LSCC의 경우 문헌에 보고된 LSC30에 비해 낮은 전기전도도를 나타내었으며, 이것은 LSC의 소결온도인 1600°C 이상보다 낮은 1400°C에서 LSCC를 소결하였기 때문인 것으로 판단되며, 낮은 온도에서 소결할 경우 LSCC의 소결 밀도는 약 92%로 낮게 나타났으며, 이로 인해 낮은 전기전도도 값을 나타낸 것으로 판단된다. LSCC의 소결을 낮은 온도에서 실시한 이유는 연료극 지지체와의 공소결 조건을 유지하기 위한 목적이었다.

Fig. 6은 도핑된 세라믹 연결재 코팅층의 전기전도도를 온도(600~900°C)에 따라 측정하여 ln σT와 1/T의 함수로 나타낸

Table 1. Electrical conductivities of (Ca,Sr)-doped LaCrO₃ ceramic interconnects.

Composition	electrical conductivity (S cm ⁻¹)	
LaCrO ₃	0.34 at 700°C	ref.13
La _{0.95} Ca _{0.05} CrO ₃	2.3 at 700°C	ref.13
La _{0.8} Ca _{0.2} CrO ₃	7.1 at 700°C	ref.13
La _{0.75} Ca _{0.27} CrO ₃ (LCC27)	17.3 at 700°C	this study
La _{0.7} Ca _{0.3} CrO ₃ (LCC30)	18 at 700°C	ref.13
La _{0.6} Ca _{0.41} CrO ₃ (LCC41)	31.7 at 700°C	this study
La _{0.85} Sr _{0.15} CrO ₃ (LSC15)	21.8 at 1000°C	ref.13
La _{0.7} Sr _{0.3} CrO ₃	15 at 700°C	ref.13
La _{0.8} Sr _{0.05} Ca _{0.15} CrO ₃ (LSCC)	12.8 at 700°C	this study

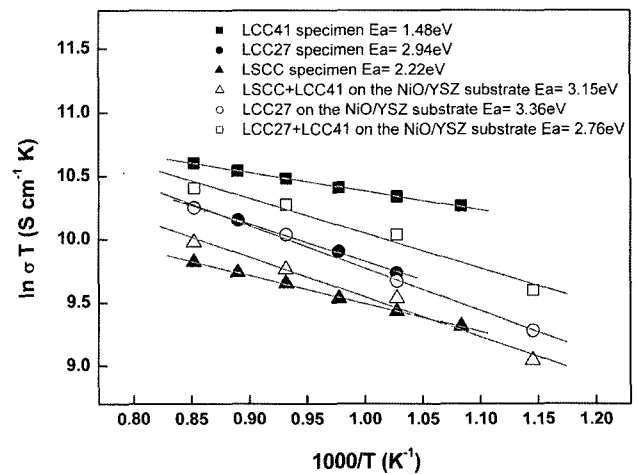


Fig. 6. Electrical conductivities of LCC41, LCC27 and LSCC specimens and LSCC+LCC41, LCC27 and LCC27+LCC41 on the anode substrates as a function of temperature in air.

것이다. 탄소층이위에 코팅된 세라믹 연결재는 탄소의 산화로 인하여 시편표면에 작은 기공이 생성되었으며, LCC27 시편의 경우 용사분무시 다공성인 탄소 층의 영향으로 충전밀도가 다소 낮아 온도에 따라 다소 높은 활성화에너지 값을 나타내었다. 전기전도도 σ 와 온도 T 로 나타낸, $\sigma=(A/T)\exp(-E_a/kT)$ 식으로부터 얻은 활성화에너지(E_a) 값은 연료극지지체에 코팅된 시편의 경우가 분말자체 특성을 갖는 탄소층이 위에 코팅된 시편보다 비교적 높은 값을 보였다. 또한, 연료극 지지체에 코팅된 시편의 전기전도도는 탄소층이에 코팅한 시편의 경우보다 다소 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이것은 연결재 지지체위에 코팅된 시편의 경우 계면반응, Ca 이동 등의 발생으로 인해 조성 변화와 미세조직 변화가 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 거동에 대해서는 뒤 부분에 보다 상세히 토의하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 용사코팅한 LCC27에 LCC41을 다시 습식 코팅한 시편의 경우 용사코팅만 실시한 LCC27시편이나 습식 코팅된 LSCC위에 다시 습식코팅한 LCC41 시편보다 우수한 전기전도도 값을 나타내었다. 이것은 연료극지지체와 습식코팅된 LCC41사이에서 놓인 용사코팅된 LCC27이 LCC41의 소결시 연료극 지지체와의 반응을 억제하는 역할을 하고 있다는 것을 나타내며, 구체적으로 Ca의 이동이 억제됨을 의미한다. 더욱이 용사코팅한 LCC27 단일층에 비해 LCC41을 추가로 습식 코팅함으로써 전기전도도가 향상되기 때문에 이러한 2중 코팅층이 세라믹 연결재로 유용할 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 세라믹 연결재의 면저항을 측정하여 온도의 함수로 나타낸 것이다. 습식 코팅한 LSCC 시편과 용사코팅된 LCC27 시편에 LCC41을 다시 습식 코팅한 시편의 면저항(ASR) 값을 온도에 따른 함수 $\log(ASR/T)$ 과 $(1/T)$ 로 나타낸 것이다. 대기분 위기에서 LCC27에 LCC41을 습식코팅한 시편의 활성화 에너지 값은 $E_a=0.33$ eV으로, LSCC에 LCC41이 습식코팅된 시편의 $E_b=0.65$ eV 값보다 훨씬 작았다. 면저항에 대한 활성화 에너지 값은 전기전도도로부터 구한 활성화에너지 거동과 유사한 경향을 나타내었다. 이는 LCC41의 액상소결로 인해 습식 소결된 LSCC 시편보다 치밀한 LCC27 시편의 코팅층에 LCC41을 습식코팅하여 소결함으로써 LCC41의 액상소결로 인하여 LCC27 층이 더욱 치밀해져서 내부저항이 낮아진 것으로 사료된다. LSCC 시편의 경우에는 소결성이 낮아서 치밀막을 형성하지 않기 때문에 LCC41 습식코팅의 효과가 LCC27 시편의 경우보다

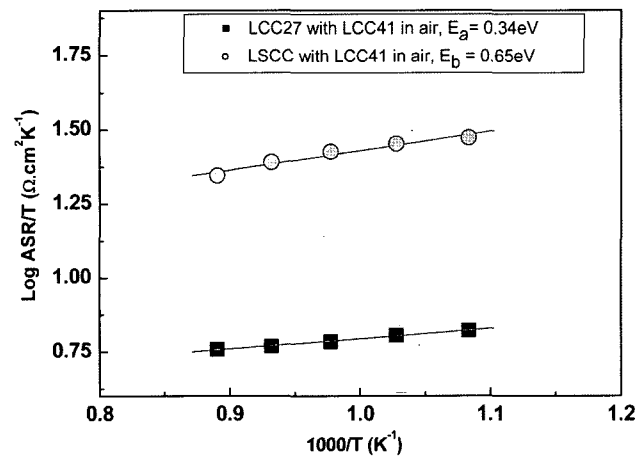


Fig. 7. Variation of area specific resistance for LCC27 and LSCC substrates with LCC41 as a function of temperature.

적은 것으로 판단된다.

3.3. 세라믹 연결재 코팅층의 미세 조직

Fig. 8은 연료극 지지체 위에 Ca migration을 억제하기 위해 NiO층을 코팅한 후 LCC41을 습식코팅하고 1400°C에서 소결한 후 미세조직 및 Ca 분포를 나타낸 것이다. 중간층을 삽입했음에도 불구하고 Ca는 연료극 쪽으로 많은 양이 이동했음을 알 수 있다. 중간층인 NiO에 Ca 농도가 작은 것처럼 보이는 이유는 소결이 되지 않아 기공이 다량 존재하기 때문이며, Ca 이동은 이러한 기공을 통해서 크게 발생한 것으로 판단된다. 이동해간 Ca은 연료극 지지체에 다량 분포되어 있는 것을 알 수 있고 이러한 이동으로 인해 LCC41 층은 소결성이 크게 감소하였으며, 치밀한 코팅막을 형성하지 못하였다. 따라서 연료극 지지체 위에 치밀한 코팅막을 형성하기 위해서는 도핑원소의 이동이 억제되어야 한다.

Fig. 9는 연료극지지체 위에 용사코팅하고 다시 습식 코팅하여 1400°C에서 소결한 시편의 단면을 EDS 분석한 것이다. 용사코팅한 LCC27의 경우 Fig. 9(a)에 나타난 바와 같이 치밀한 LCC27 층이 형성되었으며, Ca의 이동현상은 발생하지 않았음을 알 수 있다. 그러나 용사코팅한 LCC27을 1200°C에서 소결하여 가스투과도를 측정할 결과 전해질(YSZ)과 LCC27 연결재의 계면에 공극이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 이런 결과는 Ca이 이동하여 지지체 표면이나 전해질 계면에서 CaZrO₃ 혹은 CaZrO₄와 같은 절연성 2차상을 형성시키고, 전해질과 세라믹 연결재의 열팽창계수가 달라서 나타나는 현상으로 사료된

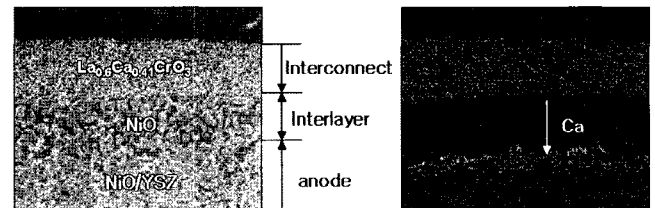


Fig. 8. Ca migration in the LCC41 layer coated on anode substrate after sintering at 1400°C.

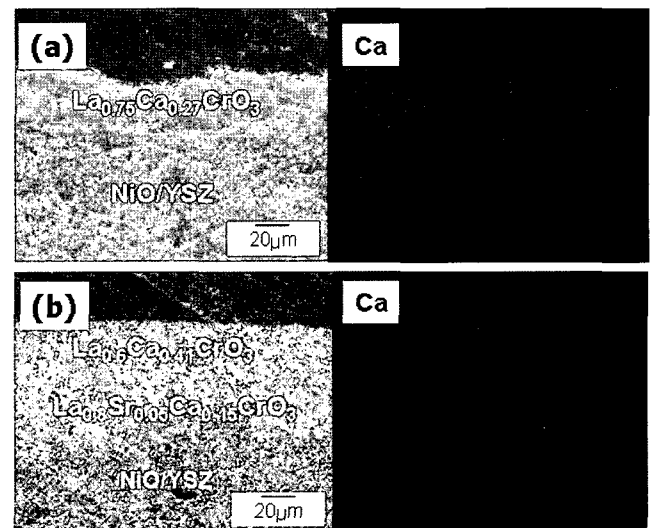


Fig. 9. EDS mapping images of anode substrates with (a) LCC27 by air plasma spray coating and (b) LSCC and LCC41 by dip coating.

다. 연료전지를 장시간동안 작동시키는 경우에 이러한 절연성 2차상에 의하여 연료전지 성능이 낮아지게 된다.

Fig. 9(b)는 연료극 지지체에 LSCC를 습식코팅하고 소결시킨 후에 LCC41을 동일하게 코팅한 시편의 단면을 나타낸 것이다. Ca 과잉 조성을 갖는 LCC41의 경우 고용되지 않는 Ca으로 인해, 연료극 계면에 Ca이 관찰되었으며, 부분적으로 박리현상이 발생하였다. 여기에서는 연료극 지지체에 영향을 미치지 않는 범위에서 YSZ 전해질과의 공소결이 가능하고 소결 온도를 낮추기 위하여 LCC41조성을 선택하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 LCC41의 경우 Ca 이동현상이 매우 심각하게 발생하기 때문에 Ca 이동을 억제하여야하며, 이를 위해 연료극 지지체와 LCC41간의 열수축을 완화시키기 위해 화학양론비를 만족하는 LSCC를 기능막으로 사용하였다. EDS 분석을 통하여 LSCC 기능막 코팅은 Ca 이동을 억제하는 현상을 확인할 수 있으며, 일본의 TOTO사⁴⁾는 이러한 기능막으로 LaM1M2O₃(M1=Ca, Mg, Sr, M2=Co, Mn)을 사용함으로써 높은 소결성과 고전도성을 유지하였다고 보고하였다. 중간 기능막인 LSCC가 존재할 경우 습식 코팅된 LCC41의 경우 Ca 이동 현상이 일정 부분 억제되는 하나 여전히 Ca이 연료극을 향해 이동하는 현상이 나타나고 있기 때문에 이를 완전히 억제하기 위해서는 플라즈마 용사코팅과 같이 치밀한 코팅막을 중간막으로 코팅하는 것이 Ca 이동을 억제하는데 더욱 효과적임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 높은 전기전도성을 갖는 Ca 또는 Sr이 도핑된 LaCrO₃계의 세라믹 연결재 재료를 제조하고 코팅방법에 따른 코팅막의 특성을 조사하였다. Pechini법으로 합성한 LCC41, LSCC 및 LCC27 분말은 1000°C의 온도에서 하소하였을 때 소량의 CaCrO₄의 2차상이 포함되어 있지만 거의 단일상에 가까웠으며, LCC41, LSCC 및 LCC27 합성 분말의 평균입도는 각각 0.6 μm, 0.9 μm 및 1.5 μm이었다. LCC41 분말을 1400°C에서 5시간 동안 소결한 경우에 상대밀도가 98% 이상인 치밀한 소결체가 얻어졌다. 또한, 연료극 지지체에 용사코팅한 LCC27의 경우 치밀막이 형성되었다. 연료극지지체에 습식코팅한 LSCC를 중간 기능층으로 사용하여 습식 코팅한 LCC41 코팅막은 다소 작은 기공들이 관찰되었으나, EDS 분석 결과에 따르면 Ca의 이동을 억제함을 알 수 있었다. 그러나 LSCC와 LCC41 두층의 습식 코팅막은 LSCC의 낮은 소결성으로 여전히 Ca 이동현상이 부분적으로 존재하기 때문에 LSCC의 소결성을 향상시키기 위한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 판단된다. LCC27을 연료극 지지체위에 플라즈마 용사코팅하고 그 위에 LCC41을 습식 코팅한 것이 전기전도도와 소결 특성 면에서

우수한 것으로 나타났다. 습식코팅된 LCC27과 LCC41의 전기전도도는 700°C에서 각각 17.3 Scm⁻¹와 31.7 Scm⁻¹의 좋은 값을 보여주었으나, 습식코팅한 LSCC 시편은 소결 밀도가 다른 시편에 비하여 상대적으로 낮아서 전기전도도도 다소 낮게 나타났다.

참고문헌

1. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, "Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials", *Solid State Ionics*, **52**, 43 (1992).
2. D. H. Peck, M. Miller, and K. Hilpert, "Vaporization and Thermodynamic Activities in La_{0.80}Sr_{0.2-x}Ca_xCrO_{3-δ} (x=0.05 0.10 and 0.15) Investigated by Knudsen diffusion Mass Spectrometry", *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A657 (2001)
3. L. W. Tai and P. A. Lessing, "Modified resin-intermediate processing of perovskite powders : Part I. Optimization of polymeric precursors", *J. Mater. Res.*, **7**, 502 (1992).
4. S. Onuma, S. Miyoshi, K. Yashiro, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, N. Sakai, and H. Yokokawa, "Phase stability of La_{1-x}Ca_xCrO_{3-δ} in oxidizing atmosphere", *J. Solid State Chemistry*, **170**, 68 (2003).
5. I. Yasuda and T. Hikita, "Electrical Conductivity and Defect Structure of Calcium-doped Lanthanum Chromites", *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1699 (1993).
6. G. Y. Lee, J. H. Kim, S. N. Ryu, Y. G. Shul, D. R. Shin, D. H. Peck, and R. H. Song, "Characteristic of Ceramic Interconnect Coating Layer for Anode Supported Flat Tube SOFC," Abstract Book of Spring Meeting of the Korean Electrochemical Society, 70 (2004).
7. N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, Amsterdam, 1995, p.180.
8. TOTO Co., Japan. Patent No. 5-121085 (1993).
9. J. H. Kim, D. H. Peck, R. H. Song D. H. Jung, and D. R. Shin, "Synthesis and Sintering Properties of (La_{0.8}Sr_{0.2-x}Ca_x)CrO₃ Perovskite Material for Interconnect in SOFC Applications", 2002 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, CA, 534-537 (2002).
10. L. W. Tai and P. A. Lessing, "Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders", *J. Mater. Res.*, **7**, 511 (1992).
11. J. D. Carter, H. U. Anderson, and M. G. Shumsky, *J. Mater. Sci.*, **31**, 551 (1996).
12. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, and T. Iwata, "Thermal expansion of some chromium deficient lanthanum chromites", *Solid State Ionics*, **40/41**, 394 (1990).
13. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells", *Materials Science and Engineering*, **A00**, 1 (2003).