

Effects of Ca-Source on the Sintering and Electrical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects

Sung-Tae Park^{*,**}, Byung-Hyun Choi^{*}, Mi-Jung Ji^{*}, Yong-Tae An^{*}, and Heon-Jin Choi^{**,†}

^{*}Electronic & Optic Materials Center, KICET, Seoul 153-081, Korea

^{**}Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 31, 2011; Revised April 28, 2011; Accepted May 3, 2011)

고체산화물연료전지 연결재용 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 조성계에 Ca Source 변화에 따른 소결 및 전기적 특성에 관한 연구

박성태^{***} · 최병현^{*} · 지미정^{*} · 안용태^{*} · 최헌진^{**,†}

^{*}한국세라믹기술원 전자·광 소재센터

^{**}연세대학교 세라믹공학과

(2011년 3월 31일 접수 ; 2011년 4월 28일 수정 ; 2011년 5월 3일 승인)

ABSTRACT

Effects on sintering and electrical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ system, a interconnect material for cylindrical and flat tubular solid oxide fuel cells (SOFC), have been investigated by Ca-source when using CaCO_3 and CaF_2 . When using CaCO_3 and CaF_2 was mixing as Ca-source, single phased perovskite solid solution was observed for each sample. The sintering temperature was decreased by CaF_2 contents was increased. When using 0.1 mole CaF_2 was densely sintered at 1400°C and relative density was 93.8%. Also, electrical conductivity in oxidation and reducing atmosphere was 47, 4.3 S/cm, respectively, due to F^- ion enhance the electrical conductivity in reducing atmosphere.

Key words : Solid oxide fuel cell (SOFC), Interconnect, Ca-source, CaF_2

1. 서 론

연료전지는 환경 친화적이며 높은 에너지 효율을 가지고 있어 차세대 에너지원으로 활발히 연구되고 있다. 고체산화물연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)는 원통형, 평판형, 평관형으로 구분할 수 있으며, 이 중 원통형과 평관형에서는 셀의 전기적 연결을 위해 연결재 소재가 사용되어 진다. 또한 상대적으로 고온($800\sim 1000^\circ\text{C}$)에서 동작되므로 중대형 발전에 적합하며 수소/탄화수소 연료의 사용이 가능하고 열병합 발전이 가능하다.^{1,2)}

SOFC는 공기극, 전해질, 연료극, 연결재로 구성되는데 이 중에서 연결재로 사용되기 위해서는 작동온도인 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서 산화·환원분이기에 높은 전자전도성, 높은 기계적 강도, 높은 화학적 안정성 및 산소와 수소에 대한 낮은 투과성을 가져야 한다. 또한 다른 구성요소와 비슷한 열팽창계수를 가져 열응력의 발생 및 shut-down을 최

소화 해야 한다.³⁻⁵⁾

페로브스카이트형 산화물의 경우 일반적으로 ABO_3 분자식으로 구성되어 있고 다양한 산화물을 포함하고 있으며 SOFC 재료로 다양하게 적용되어 지고 있다. 페로브스카이트형 산화물에 A-site 도핑의 경우 SOFC 적용에 있어 뛰어난 특성을 나타내고 있다. 예를 들어 Sr과 Ca와 같은 2가(divalent)의 도펀트로 구성되어진 LaCrO_3 의 경우 연결재 재료로서 많은 연구가 진행되어 지고 있다. B-site 금속의 경우 산소와 강하게 결합하여 BO_6 octahedron 구조를 형성하고 있고 B-site의 도핑은 BO_6 의 강한 결합을 끊어 주는 것으로 이는 페로브스카이트형 산화물의 주된 구조의 변화를 가져오게 된다. Yasuda et al.의 경우 다양한 종류의 LaCrO_3 산화물을 연구하였다. A-site에 Sr이 도핑 된 LaCrO_3 와 B-site에 Co와 Al이 2-11% 도핑 되었을 경우 연결재로서 좋은 특성을 나타낸다고 보고하였다. Koc et al.의 경우 LaCrO_3 에 Co를 치환했을 때 전하농도가 증가하는 것에 대한 논문을 발표하였다.⁶⁾

본 연구에서는 p-type의 전도체이며 낮은 전기전도도를 가지고 있는 LaCrO_3 계에 A-site에 Ca를 B-site에 Co를 치

[†]Corresponding author : Heon-Jin Choi

E-mail : hjc@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-5849 Fax : +82-2-312-5375

Table 1. Mole Ratio of La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ}

| | LCCCO-1 | LCCCO-2 | LCCCO-3 | LCCCO-4 |
|------------------|---------|---------|---------|---------|
| CaO | 0.3 | 0.2 | 0.1 | 0 |
| CaF ₂ | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 |

환 첨가한 조성에 A-site에 고용되는 Ca source인 CaCO₃를 불화물인 CaF₂로 사용하여 소결조제 역할 및 불화물 gas 방출을 통해 저온 소결 및 전기적 특성에 관해 연구하였다.

2. 실험방법

출발원료로는 La₂O₃, CaCO₃, Cr₂O₃, Co₃O₄(99.9% 이상, 고순도화학, 일본), CaF₂(98%, Junsei, 일본)을 사용하였다. 이때 Ca-source로 CaCO₃와 CaF₂로부터 생성되는 Ca의 몰비를 변화하여 4종류의 LCCCO 복합 분말을 제조하였고, 이를 Table 1에 나타내었다.

연결재 분말의 합성의 경우 고상반응법을 사용하여 1000°C에서 하소하였고, 1250, 1350, 1400 및 1450°C에서 8시간 동안 소결하여 La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ} 분말을 준비하였다. 제조된 분말의 결정구조, 미세구조 및 열팽창계수는 각각 XRD(Rigaku Corporation/D/max 2200V/PC), SEM (JEOL JSM-6380) 및 TMA(Linseis DMA L77)를 이용하여 측정하였다. 소결체의 밀도의 경우 Archimedes 방법을 사용하여 겉보기 밀도를 측정 후 상대밀도는 실험격자상수와 화학식 단위로부터 이론밀도를 계산하여 구하였다. 전기전도도 측정을 위해 분말을 성형하여 50×10×10(mm) 크기의 막대시편을 제조한 후 Pt paste와 Pt wire를 사용하여 4-probe법에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응법을 통한 합성을 진행하기 위해 La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ} 분말의 TG-DSC 분석을 진행하였다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 무게 감소의 경우 4가지 단계에서 일어났다. 첫 번째 무게 감소의 경우 120-200°C 사이의 온도에서 일어나게 된다. 이는 표면에 흡수되어 있던 물 분자의 증발 때문에 일어나게 되는 것이다. 더 온도가 증가하게 되면 약 300°C에서 무게 감소가 일어나는데 이는 결정화수가 발생하기 때문이다. 400°C 이후에서 일어나는 무게 감소의 경우 각각의 원료에 포함된 유기물질의 연소와 탄소 원자의 산화가 일어나기 때문이고 800°C 근처에서 일어나는 무게 감소의 경우 구조 내에 남아있는 탄소가 제거되기 때문이다. DSC 곡선 역시 TG 분석결과와 마찬가지로 400°C, 800°C 부근에서 흡열피크가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

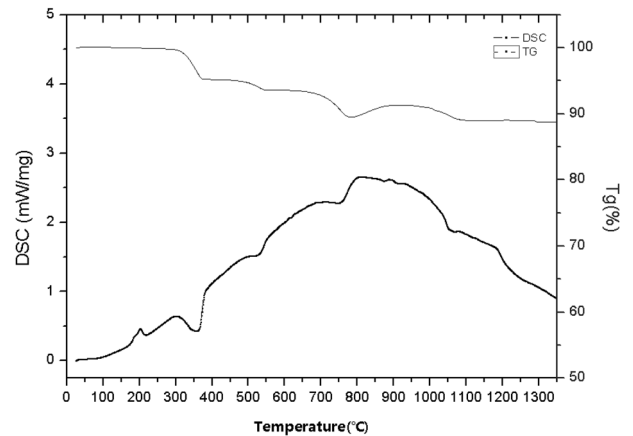


Fig. 1. TG-DSC analysis La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ} (LCCCO-1) powder (heating rate 10°Cmin⁻¹).

Ca-source를 CaCO₃에서 CaF₂로 사용한 경우 대기분위 기에서 1000°C, 1250°C, 1400°C 및 1450°C에서 8시간 동안 소결을 진행한 시편의 X선 회절분석을 행하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CaF₂를 사용하지 않고 1000°C에서 하소된 LCCCO-1에서는 페로브스카이트 결정상이 나타나지 않음을 확인하였고, 열처리 온도가 증가함에 따라 페로브스카이트 단일상을 나타내며 intensity가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 하지만 1000°C 하소된 CaF₂를 사용한 LCCCO-2~4번 조성의 경우 페로브스카이트 결정상이 관찰되며 CaF₂ 사용량이 늘어날수록 intensity가 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만 CaF₂ 사용량이 증가하고 열처리 온도가 증가할수록 intensity는 낮아지는 것을 확인할 수 있었고 불화물을 모두 고용하고 제 2상을 형성하지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에는 CaF₂를 사용하지 않은 LCCCO-1번 조성의 소결온도에 따른 미세구조를 나타내었다. 소결온도가 1250°C에서 입자간 결합이 이루어지고 1350°C에서 1450°C로 증가함에 따라 입자간 소결거동을 통해 평균 결정립 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 입자와 입자간의 결합을 통해 기공이 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 치밀한 미세구조를 갖기 위해서는 1450°C 이상에서 소결이 진행되어야 하는 것을 나타낸다.

Fig. 4에는 Ca-source를 CaCO₃에서 CaF₂로 사용했을 경우 사용량에 따른 LCCCO-1~4번 조성의 열처리 온도에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 언급한 바와 같이 CaF₂가 사용되지 않은 LCCCO-1의 경우 1450°C에서 치밀한 구조를 나타낸다. 반면 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 CaF₂의 사용량이 증가할수록 낮은 온도에서 소결을 진행했을 때 치밀한 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 CaF₂의 경우 불화물 gas의 방출을 통해 낮은 온도에서 치밀한 소결체를 제조할 수 있고, 낮은 온도에서 액상을 형성하여 액상 소결거동을 나타내기 때문이라고

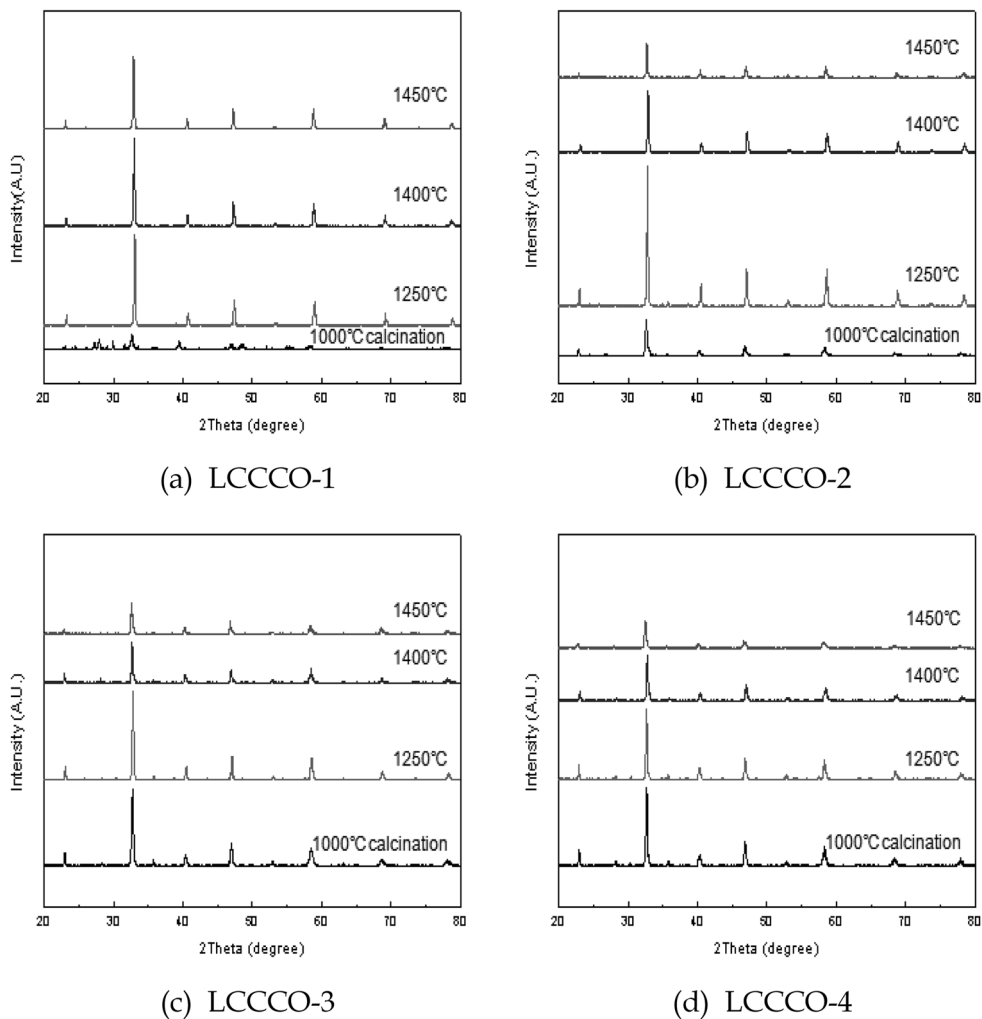


Fig. 2. XRD patterns of LCCCO 1~4 sintered at (a) 1250°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

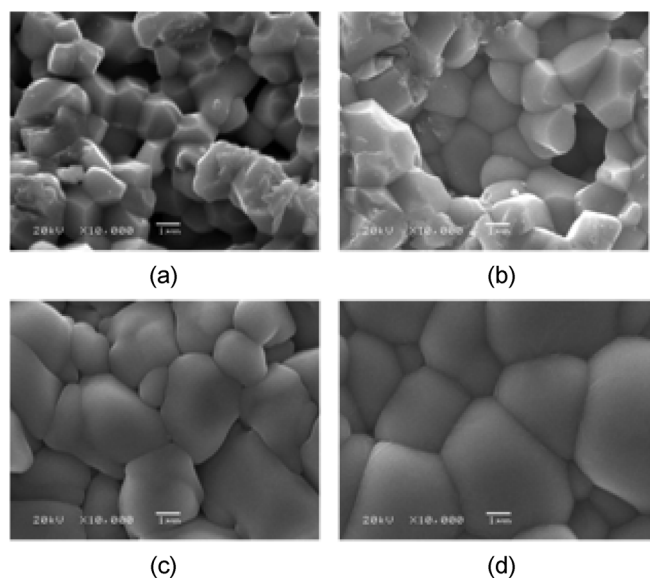


Fig. 3. SEM image of LCCCO-1 sintered at (a) 1250°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

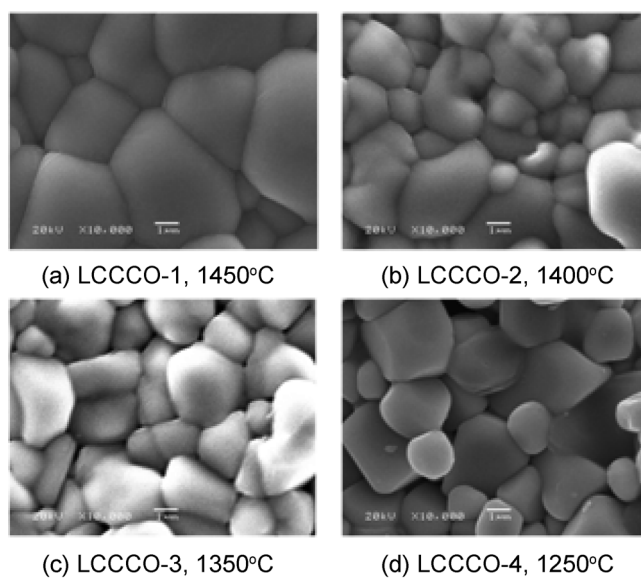


Fig. 4. SEM image of LCCCO-1~4 sintered at (a) 1450°C, (b) 1400°C, (c) 1350°C, and (d) 1200°C.

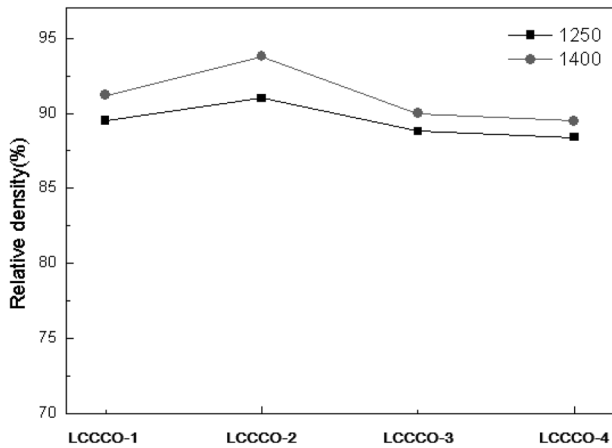


Fig. 5. Relative density of LCCCO-1~4 sintered at 1250°C and 1400°C.

사료되어 진다.⁷⁾ 또한 Fang Zhao et al.의 경우 CaF_2 를 20 mol% 사용하여 1600°C에서 소결이 이루어 지는 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 에서 CaO 대신 CaF_2 를 사용하여 1200°C에서 소결을 진행했으며, CaF_2 의 사용량을 증가시키에 따라 소결 온도가 저하된다는 것을 보고한 바 있고,⁸⁾ CaF_2 가 소결에서 소결조제(sintering aid)의 역할을 하며 낮은 온도에서 액상을 형성하여 소결성을 향상시키기 때문이다.^{7,8)} LaCrO_3 계의 연구에서 크롬이 휘발하는 경향이 있음을 발견하였고 대기 중의 높은 온도에서 소결이 진행되는 동안 입자표면에 증착하게 되고, 이는 각각의 입자의 연결을 방해하게 된다. 이는 대기분위기에서 소결에 의해 치밀한 소결체를 만드는 것이 어려운 주된 이유 중 하나이다.⁹⁾ 이러한 이유 때문에 CaF_2 를 Ca-source로 사용할 경우 소결조제의 역할을 통해 낮은 온도에서 치밀한 소결

체 제조할 수 있을 뿐만 아니라 표면에 F⁻ 이온이 표면에 존재하여 산소가 낮은 활성을 가지게 되고 크롬이 산소와 결합하여 휘발하는 것을 방지할 수 있을 것으로 판단되어 진다.

Fig. 5에는 대기분위기에서 1250, 1400°C에서 8시간동안 합성을 진행한 시편의 상대밀도(Relative density)를 나타내었다. Ca-source로 CaCO_3 대신 CaF_2 사용량이 0에서 0.1 mole로 증가함에 따라 1250, 1400°C에서 상대밀도는 각각 89.5, 91.2%에서 91, 93.8%로 증가하는 경향을 나타내었다. 반면 CaF_2 사용량이 0.2, 0.3 mole인 LCCCO-3, LCCCO-4 조성의 경우 CaF_2 를 사용하기 전인 LCCCO-1 조성보다 상대밀도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 LCCCO-2번 시편의 경우 가장 높은 상대밀도를 나타내었으며 이는 CaF_2 사용량이 0.1 mole로 적은 양 사용하였을 때 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 재료의 소결능력을 효과적으로 증가시키는 것으로 판단되어 지고, CaF_2 가 0.1 mole 이상 사용된 조성의 경우 1250°C에서 열처리 시 불화물의 휘발량 증가에 의해 상대밀도의 값이 감소하는 것으로 판단되어 진다. 이러한 결론의 경우 CaF_2 의 사용을 통해 상대밀도를 최적화 시키기 위해서는 CaF_2 의 사용량이 증가하게 되면 소결온도를 낮춰야 한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에는 1350°C에서 8시간동안 합성이 진행된 LCCCO-1~4 조성의 온도에 따른 전기전도도를 나타낸 것이다. 산화분위기에서 Ca-source로 CaCO_3 대신 CaF_2 가 0.1 mole 사용된 LCCCO-2 조성의 경우 CaCO_3 를 사용한 LCCCO-1 조성과 비교했을 때 750°C에서 33.7 S/cm에서 47 S/cm로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 상대밀도가 증가하여 치밀한 소결체를 이루고 있기 때문이라고 판단되어 진다. 반면 LCCCO-3~4번 조성의 경우 750°C에서 각각 29 S/cm와 24 S/cm로 전기전도

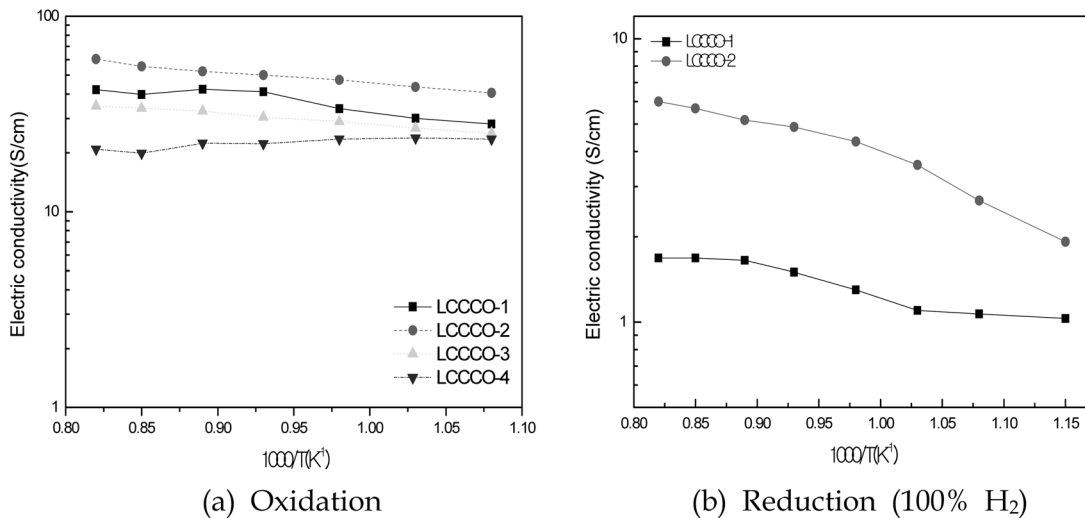


Fig. 6. Temperature dependence of the conductivity of LCCCO 1~4 sintered at 1350°C for 8 h: (a) oxidation atmosphere and (b) reduction atmosphere.

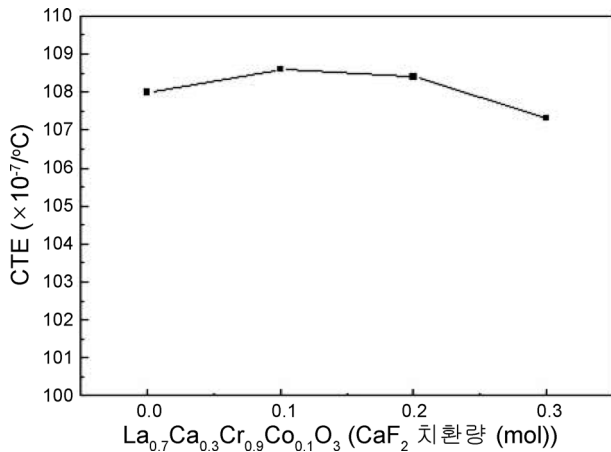


Fig. 7. Thermal expansion of LCCCO-1~4 samples.

도가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 CaF₂의 사용량이 늘어나면서 F⁻ 이온의 휘발에 따라 기공이 형성되고 치밀하게 소결이 진행되지 않았기 때문이라고 사료되어진다. Fig. 6(b)에는 환원분위기에서의 전기전도도를 나타내었다. Ca-source로 CaCO₃를 사용한 LCCCO-1의 경우 문헌에 보고된 값과 같은 1.3 S/cm의 전기전도도 값을 나타내었다. 반면 CaF₂가 0.1 mole 사용된 LCCCO-2의 경우 4.3 S/cm의 값을 나타내었다. 이는 F⁻ 이온이 표면에 존재하면서 전기전도도에 영향을 미치기 때문이라고 생각되어지며 F⁻ 이온이 전기전도도 및 소결에 미치는 영향에 대한 연구는 현재 진행 중에 있으며 CaF₂ 첨가에 따른 최적 조성에 대한 결과를 도출해 낼 예정이다.

SOFC 연결재의 열팽창계수는 열응력을 최소화 하기 위해 다른 셀 구성요소의 값과 비슷해야 한다. Fig. 7에는 대기분위기에서 50-1000°C의 온도범위에서 LCCCO-1~4의 열팽창계수를 나타내었다. Ca-source로 CaCO₃만을 사용한 LCCCO-1 조성의 경우 $10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었고, CaCO₃ 대신 CaF₂를 일부 사용한 LCCCO-2~4 조성의 경우 $10.7 \sim 10.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었다. 이는 A-site의 Ca를 불화물로 치환하여도 열팽창계수의 큰 변화는 나타나지 않고 LCCCO-1~4 조성의 열팽창계수 값은 SOFC 전해질인 YSZ($\sim 10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)과 유사한 값을 나타내었다.

4. 결 론

La_{0.7}Ca_{0.3}Cr_{0.9}Co_{0.1}O_{3-δ} 조성에서 Ca source로 CaCO₃와 CaF₂를 사용하여 고상법을 사용하여 세라믹 연결재를 제

조하였다. Ca-source로 CaCO₃ 대신 CaF₂를 0.1 mole 사용했을 경우 CaF₂가 소결조제로 작용하여 저온에서 소결 시 치밀도 향상되었고, 93.8%의 높은 상대밀도 값을 나타내었다. 또한, 산화·환원분위기 전기전도도 측정 결과 각각 47 S/cm, 4.3 S/cm의 값으로 이는 CaF₂를 사용했을 경우 소결체 표면에 F⁻ 이온이 존재하여 Cr의 휘발을 방지하여 우수한 전기전도도 값을 나타내었다. 또한 Ca source로 CaCO₃와 CaF₂를 사용했을 경우 열팽창계수 값이 $10.7 \sim 10.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 YSZ 전해질과 동일한 값을 나타내었다.

Acknowledgment

본 연구는 대경광역경제권 선도산업 지원하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. P. Jiang and S. H. Chan, "A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cell," *J. Mater. Sci.*, **39** 4405-39 (2004).
2. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, "A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Eng. A*, **362** 228-39 (2003).
3. Wincewicz. K. C. And Cooper. J. S. , "Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives," *J. Power Sources*, **140** 280-96 (2005).
4. W. Z. Zhu and S.C. Deevi, "Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Eng. A*, **348** 227-43 (2003).
5. FURTADO, J. G. M and OLIVEIRA, R.N., "Development of Lathanum Chromites-based Materials for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects," *Revista Materia*, **13** 147-53 (2008).
6. M. Oishi, K. Yashiro, J.-O. Hong, Y. Nigara, T. Kawada, and J. Mizusaki, "Oxygen Nonstoichiometry of B-site doped LaCrO₃," *J. Solid State Ionics*, **178** 307-12 (2007).
7. F. Zhao, Y. Li, J. Gong, M. Liu, and Y. Chen, "Effect of CaF₂ on the Electrical Properties of Ytria-stabilized Zirconia," *Mater. Lett.*, **58** 394-96 (2004).
8. L. Qiao, H. Zhou, and R. Fu, "Thermal Conductivity of AlN Ceramics Sintered with CaF₂ and YF₃," *Ceram. Int.*, **29** 893-96 (2003).
9. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, "Chemical Thermodynamic Considerations in Sintering of LaCrO₃-Based Perovskites," *J. Electrochem. Soc.*, **138** 1018-27 (1991).