

Thermal Plasma Spray Coating 법에 의해 코팅된 SOFC용 세라믹 연결재 특성 분석

박광연 · 피석훈* · 이종원 · 이승복 · 임택형[†] · 박석주 · 송락현 · 신동렬

*KAIST 신소재공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
한국에너지기술연구원 연료전지연구단
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
(2011년 2월 6일 접수, 2011년 2월 28일 채택)

Property Analysis of Ceramic Interconnect Prepared by Thermal Plasma Spray Coating Method for SOFC

Kwangyeon Park, Seuk-Hoon Pi*, Jong-Won Lee, Seung-Bok Lee, Tak-Hyoung Lim[†], Seok-Joo Park, Rak-Hyun Song and Dong-Ryul Shin

*KAIST, Dept. Mat. Sci. & Eng. 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-Dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 6 February 2011; accepted 28 February 2011)

요 약

본 연구에서는 열 플라즈마 용사 코팅 법을 사용하여 고체산화물 연료전지에서 사용되는 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LCC), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSC), $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (LCCC) 세라믹 연결재를 코팅하여 코팅 층의 특성평가를 수행하였다. 열 플라즈마 코팅에 앞서 각 세라믹 연결재 입자의 특성평가를 위해 X선 회절, 미세 구조, 입자 측정 및 비표면적 분석을 수행하였다. 세라믹 연결재 입자의 특성평가 후, 열 플라즈마 용사 코팅 법을 사용하여 연료극 지지체 위에 코팅하였으며, 코팅 층의 특성을 평가하기 위해 코팅 층의 표면, 파단면 분석, 가스 누출 속도 및 전기 전도도 측정을 수행하였다. 이러한 특성 평가 결과를 바탕으로 열 플라즈마 용사 코팅 법을 통해 코팅된 LCCC 코팅 층이 고체산화물 연료전지의 세라믹 연결재로서 적합함을 확인하였다.

Abstract – In present work, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LCC), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSC) and $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (LCCC) ceramic interconnect layer for SOFC were prepared by using thermal plasma spray coating process. The LCC, LSC and LCCC powders were characterized by x-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), particle counter and BET analysis. In addition, basic and essential properties such as the surface morphology, cross section, gas leak rate, and electrical conductivity of LCC, LSC, and LCCC layers coated by thermal plasma spray coating process were analyzed and discussed. Based on these experimental results, it can be concluded that the LCCC layer coated by thermal plasma spray coating process can be suitable as a ceramic interconnect of SOFC.

Key words: Solid Oxide Fuel Cell, Thermal Plasma Spray Coating, Ceramic Interconnect, LCCC

1. 서 론

연료전지는 연료의 화학적 에너지를 전기화학 반응을 이용해 전기에너지로 직접 변환시키는 장치로서 고효율이고 전력 생성 후 부산물이 물이므로 오염 물질이 거의 제로에 가까운 차세대 청정 발전 기술이다[1]. 이러한 연료전지들 중에서 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell: PAFC) 및 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell: PEMFC) 등 다른 연료전지에 비해 효율이 높

고 연료 개질기가 불필요하며, 연료전지-가스터빈-증기터빈과 연계한 복합발전이 가능하다는 장점을 갖고 있다. 하지만 고온 작동으로 인한 SOFC 구성요소와 연결재 등이 고내열성이 요구되며, 재료 표면에서 형성된 코팅 층의 박리나 균열 등으로 인해 접촉 저항 증가와 내구성 등의 문제점들을 야기한다[2-4].

SOFC 구성요소 중 전극 사이에서 전기적 직렬 연결과 더불어 연료와 산화제의 혼합을 억제하는 역할을 하는 세라믹 연결재의 일반적인 요구 조건은 높은 전기전도성과 연료와 산화제에서의 화학적 안정성, 셀 구성 요소와의 열팽창계수 일치성 등이 요구되며, 이러한 조건을 만족시키는 세라믹 연결재 후보 물질로는 $(\text{La}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Cr}, \text{Mg})\text{O}_3$ 계열과 $(\text{Y}, \text{Ca})\text{CrO}_3$ 계열이 있다. 그 중에서도 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LCC), $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (LCCC)와 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSC)는 고온에서

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ddak@kier.re.kr

*이 논문은 KAIST 입성기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

노 높은 전기 전도성을 갖고 있으며, YSZ (yttria stabilized zirconia) 전해질과 유사한 열 팽창 계수를 갖고 있어서 SOFC용 세라믹 연결재로서 적용될 수 있는 후보 물질이다[5].

SOFC용 세라믹 연결재 코팅법에는 EVD(electrochemical vapour 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 층의 적층 속도가 타 제조법에 비해 상당히 빠르며, 요구되는 코팅 층의 물성 조절이 용이하고, 제조 공정이 비교적 간편하여 대량 생산기법으로 많은 주목을 받고 있다[6].

따라서 본 연구에서는 SOFC용 세라믹 연결재로서 Perovskite 구조의 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 분말을 열 플라즈마 용사법으로 평판형 연료극 지지체 표면에 코팅하고 소결하여 치밀한 LCC, LSC, LCCC 코팅 막을 형성시켰으며, 코팅 막에 대한 전기적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

Ca-doped lanthanum chromite($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$; LCC, Advanced materials co.), Sr-doped lanthanum chromite($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$; LSC, Advanced materials co.)는 범용으로 쓰이는 열 플라즈마 코팅 용 분말을 구입하여 사용하였고, lanthanum calcium chromium cobaltite ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$; LCCC, Rhodia co.) 열 플라즈마 코팅용 분말은 Pechini 법에 의해 합성된 분말을 구입하여 분무 건조법을 이용하여 과립형으로 만들었다. LCCC 입자의 경우 분무건조를 하기 위한 슬러리 제조는 바인더 AP-5(Yuken-industry co.)를 이용하였으며, 2 wt%. LCCC 분말을 적량하여 혼합한 후 1:1 물 비로 용매인 물과 섞어 48시간 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 30 ml/min.의 속도로 건조 챔버에 주입한 후 주입과 동시에 20,000 rpm 속도로 빠르게 회전시켜 슬러리를 건조 챔버 벽에 충돌시켜 과립형으로 제조하였다.

위의 세가지 분말을 X-선 분석(HPC-2500 XRD gon-meter 6, $2\theta=20\sim 80^\circ$, scan rate: $3^\circ/\text{min.}$)으로 perovskite 단일 상 형성을 확인하였으며, SEM(HITACHI S-4700)과 입자 측정기(PAMAS-2120)를 사용하여 분말의 형태와 입자크기 분포를 분석하였다. 또한 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 하소한 분말의 비표면적을 BET로 측정하여 분석하였다.

평판형 연료극 지지체 SOFC 에 세라믹 연결재를 코팅했을 경우의 특성을 확인하기 위한 것이므로 평판형 연료극 지지체는 NiO-YSZ를 압출하여 제조하였다[7]. 연료극지지체에 세라믹 연결재가 코팅될 부분을 마스크한 후 YSZ 전해질로 진공 슬러리 코팅하여 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 5시간 소결하였다. Sand blast를 이용하여 세라믹 연결재가 코팅될 연료극 지지체 표면에 알루미나 분말로 표면처리를 하였으며, 코팅 층 용착 정도의 기준이 될 수 있는 연료극 지지체 표면 형상을 AFM(atomic force microscope, 원자간력 현미경)으로 분석했다. 최적의 플라즈마 용사코팅 조건은 예전 연구 결과를 바탕으로 하였으며, 평판형 연료극 지지체 위에 LCC, LSC, LCCC 세라믹 연결재 코팅을 실시하였다[8]. SEM(HITACHI S-4700)을 이용하여 코팅 층의 표면과 단면의 형태를 분석했으며, 헬륨가스와 bubble meter(Sensidyne Gilian Gilibrator)를 이용하여 3기압의 차압을 주어 세라믹 연결재로서 기체 밀봉 특성을 확인하였다. 또한, 열 플라즈마 용사 코팅 법을 이용해 코팅된 세라믹 연결재의 전기

적 특성을 알아보기 위해 백금 메쉬와 백금선을 이용하여 시료를 만들었고, 4단자 법을 이용해 온도에 따른 전기 전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LCC), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (LSC), $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (LCCC)의 플라즈마 용사 코팅용 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석 결과 세 분말 모두 Perovskite 구조가 형성되었으며, 30° 와 50° 부근에서 미세한 CaCrO_4 와 SrCrO_4 2차상이 발견 되었으나 전체적으로는 단일상을 이루고 있는 것을 확인할 수 있었다[5]. 또한, LCCC가 다른 두 입자들에 비해 XRD 피크 강도가 낮으며, 피크 폭이 넓은 것으로 보아 낮은 결정성을 가졌다[8].

Fig. 2~4는 LCC, LSC와 LCCC 분말의 SEM 이미지와 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. SEM 분석 결과 세 입자들 모두 구형의 입자 모형을 나타냈으며, LCC와 LSC는 $50\sim 100\text{ nm}$ 의 입자들이 응집되어 큰 기공이 다수 보이는 반면, LCCC는 30 nm 이하의 입자들이 응집되어 다량의 미세한 기공을 이루고 있고 높은 밀도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한 BET 분석 결과 LCC의 비표면적은

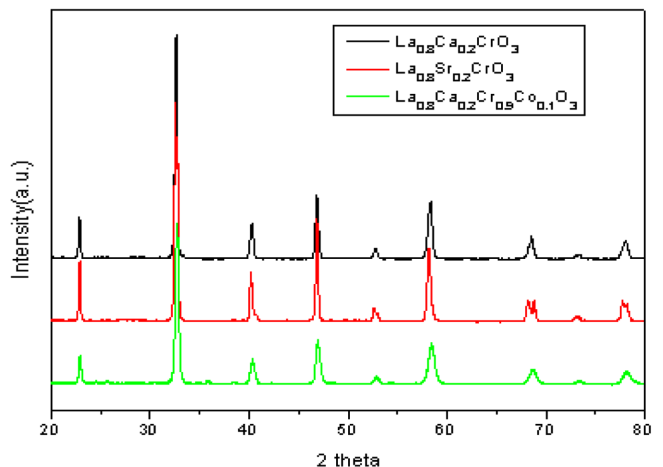


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ plasma powders.

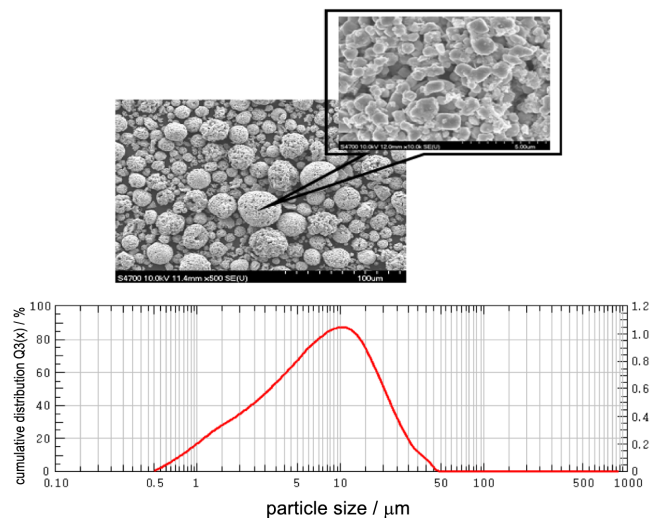


Fig. 2. SEM image and particle size distribution diagram of the $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$.

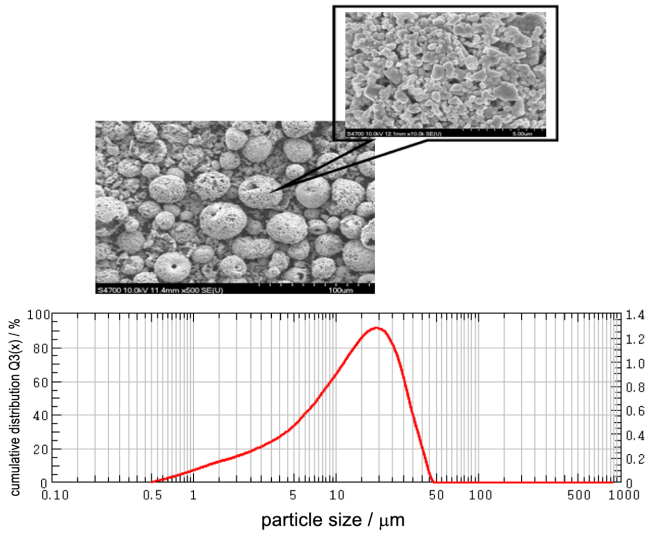


Fig. 3. SEM image and particle size distribution diagram of the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$.

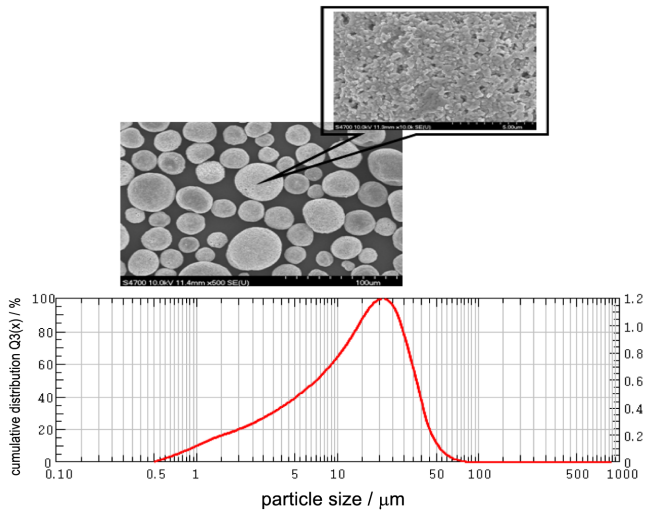


Fig. 4. SEM image and particle size distribution diagram of the $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$.

1.20 m^2/g , LSC의 비표면적은 1.57 m^2/g 의 결과를 얻었으며, LCCC는 두 입자들보다 3배 이상이 큰 4.42 m^2/g 의 비표면적을 갖는 것으로 확인되었다. 이렇게 응집되어 과립형으로 형성된 분말의 입자 분포를 입자측정기를 이용하여 분석하였다. LCC, LSC와 LCCC의 평균입도(d_{50})는 각각 7.32, 13.13 그리고 13.63 μm 이며, 입도 범위(d_{10} - d_{90})가 각각 1.76~19.52 μm , 2.99~28.05 μm 와 2.70~31.92 μm 로 비교적 다양한 크기로 이루어진 것을 알 수 있다.

열 플라즈마 용사 코팅의 경우 고온으로 입자들을 용융 및 기화시켜 지지체 표면에 용착시키는 방법이기 때문에 지지체 표면의 거칠기에 따라 열 플라즈마 용사 코팅의 효율이 결정될 수 있다[6]. 따라서 알루미늄 입자를 이용해 연료극 지지체 표면 처리를 실시하였으며, AFM 분석 결과 열 플라즈마 코팅에 적합한 지지체의 거칠기를 확보하였으며, 세라믹 연결재 코팅 효율을 극대화할 수 있을 것으로 예상된다.

Fig. 5는 LCC, LSC와 LCCC 분말을 이용하여 열 플라즈마 용사 코팅한 평판형 연료극 지지체의 표면과 단면의 SEM 사진이다. 열

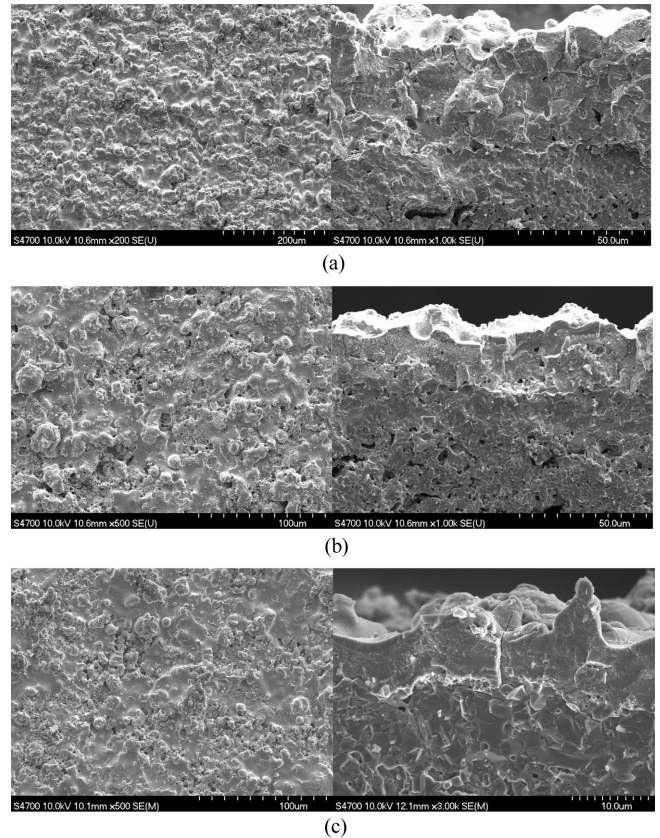


Fig. 5. SEM images of surface and fractured cross of the samples coated by thermal plasma spray coating method (a) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ (c) $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$.

플라즈마 용사 코팅 조건으로는 예전의 연구에 바탕을 둔 최적화된 조건(플라즈마 노즐과 평판형 연료극 지지체의 표면 거리=200 mm, 플라즈마 용사 건 속도=400 mm/sec.)을 적용하였는데 LCC, LSC, LCCC가 연료극 지지체 표면에 비교적 견고하게 부착되었고, 각각의 세라믹 연결재 표면도 비교적 결함이 없는 표면 형상을 나타냈으며, 각각의 코팅 층의 두께는 LCC=46.7 μm , LSC=24.2 μm , LCCC=10.3 μm 가 얻어짐을 확인하였다[8].

열 플라즈마 용사 코팅 효율은 코팅 입자와 플라즈마 용사 건의 작동 온도에 따라 영향을 받는데 코팅 입자의 녹는 점보다 주변 온도가 높게 가열되면 용융되지 못하거나 용융되더라도 연료극 지지체에 닿기 전에 냉각되어 튕겨져 나오는 현상이 발생한다[6]. 또한, 입자 밀도와 크기에 따라 유사한 현상이 발생하는데, 용사 분말 입자의 크기가 너무 크고 밀도가 높으면 지지체에 닿아 코팅되기 전에 냉각되어 코팅이 되지 못하고 튕겨져 나오는 현상이 발생한다[8]. LCCC 입자의 경우 밀도가 높고 입자크기가 10 μm 이상이므로 다른 두 분말에 비해 용사 입자가 용융되지 못하고 지지체에서 튕겨져 나오는 현상이 발견됐으며, 그에 따라 다른 두 입자에 비해 코팅 층 두께가 비교적 감소되어 생성됨을 확인하였다.

Fig. 6은 열 플라즈마 용사법으로 세라믹 연결재를 코팅한 평판형 연료극 지지체의 가스 투과도를 측정할 결과이다. 가스 투과도는 He 가스를 평판형 연료극 지지체에 주입시키고 압력 차를 3 atm으로 유지하여 유출되는 기체 양을 Bubble meter로 측정하여 계산하였다. 그 결과 LCC, LSC, LCCC로 코팅한 세라믹 연결재 모두 $7.0 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ 이하의 기체 누출 속도를 갖는 치밀한

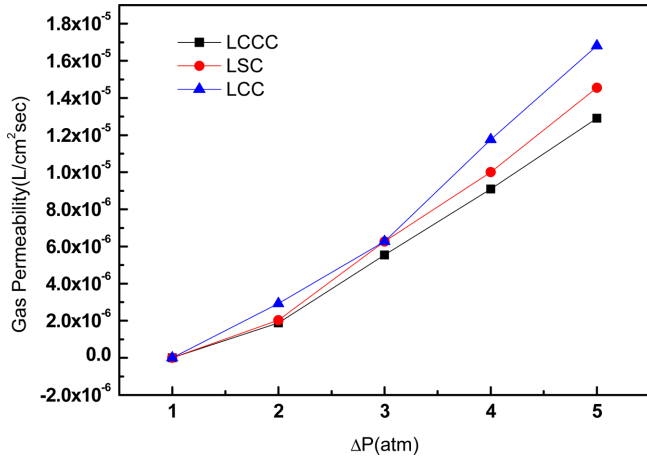


Fig. 6. Gas leak rate of each sample coated on anode-support as a function of pressure difference (He gas).

막을 형성하고 있는 것을 확인하였다. 이 정도의 기체 누출 도이면 세라믹 연결재로서 기체 밀봉 특성에 만족하는 값이므로 SOFC 세라믹 연결재로서의 유용성을 확인할 수 있었는데, 이는 앞서 평판형 연료극 지지체와 세라믹 연결재 사이의 표면과 파단면에서 확인한 미세구조의 결과들과 유사한 경향을 나타내고 있다[9].

세라믹 연결재의 전기적 특성은 실제 고체산화물 연료전지로의 적용가능성을 가늠할 수 있는 결정적인 요소이다. 본 연구에서는 온도를 증가시키는 과정에서 전기 전도도 특성을 분석하였다. 이를 위해 열 플라즈마 용사법을 이용하여 평판형 연료극 지지체 위에 세라믹 연결재 입자들을 열 플라즈마 용사법으로 코팅하였고, 각각의 온도 의존성을 확인하기 위해 650~800 °C의 온도 범위로 일정한 속도로 승온하면서 전기 전도도를 측정하였다.

Fig. 7은 LCC, LSC와 LCCC가 코팅된 각 시편에 대해 각각의 코팅 조건별로 온도에 따른 전기전도도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보면 시편마다 전기 전도도 차이를 나타내고 있는데 LCC, LSC, LCCC 입자들로 열 플라즈마 코팅한 시료들 중에서 LCCC 세라믹 연결재의 전기전도도가 가장 높게 확인되었다. 이러한 결과는

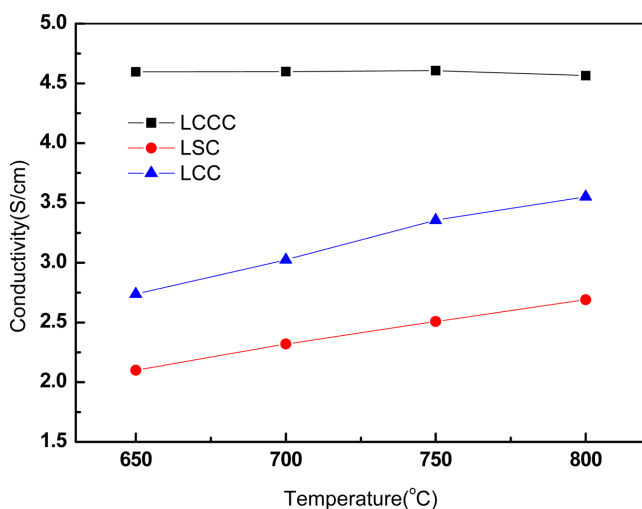


Fig. 7. Effect of operation temperature on electrical conductivity of each sample coated on anode-support by thermal plasma spray coating method.

벌크 상태에서의 LCC, LSC, LCCC의 전기 전도도 측정 결과들과 유사한 경향으로서 열 플라즈마 용사 코팅 법으로 코팅한 각 층들이 전기 전도도 측면에서 SOFC 세라믹 연결재로서 사용할 수 있을 정도의 특성을 갖고 있음을 알 수 있었다[5-8].

4. 결 론

고체산화물연료전지(SOFC)에 사용되는 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 세라믹 연결재의 열 플라즈마 용사 코팅용 분말 특성과 열 플라즈마 용사법을 이용하여 코팅된 평판형 연료극 지지체의 특성에 관한 연구결과는 다음과 같다.

(1) LCC, LSC, LCCC 세라믹 연결재 입자들의 특성을 확인하여 열 플라즈마 용사 코팅에 적합함을 확인했으며, 평판형 연료극 지지체 표면을 열 플라즈마 용사 코팅에 적합하도록 알루미늄 입자들로 표면 처리하였다.

(2) LCC, LSC, LCCC 세라믹 연결재가 코팅된 시료들의 표면과 단면을 SEM 분석으로 확인한 결과 세 입자 모두 치밀하고 견고하게 코팅됨을 확인했으며, LCCC 세라믹 연결재가 가장 박막으로 코팅되어 저항 손실이 가장 작을 것으로 예상된다.

(3) LCC, LSC, LCCC 세라믹 연결재가 코팅된 연료극 지지체들의 기체 누출 속도는 3 atm의 압력 차에서 $7.0 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ 이하로서 치밀한 코팅 막이 형성됨을 확인하였다. 이러한 기체 누출 속도 값들은 SOFC 용 세라믹 연결재로서 갖아야 하는 기체 밀봉 특성을 만족하는 값이라 할 수 있다.

(4) LCC, LSC, LCCC 세라믹 연결재가 코팅된 평판형 연료극 지지체의 전기전도도는 LCCC 세라믹 연결재가 코팅된 연료극 지지체가 가장 높은 전기 전도도 값을 나타내었다.

이러한 가스 투과도 및 전기 전도도 측정 실험 결과를 바탕으로 열 플라즈마 용사 코팅 법에 의해 평판형 연료극 지지체 표면에 코팅된 LCCC 층이 실제 SOFC 세라믹 연결재로서 적용가능성이 있다는 결론을 내릴 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업(10037312, 고전자전도성 접촉자용 나노복합소재 기술)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Vielstich, W., Gasteiger, H. A. and Lamm, A., "Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications," Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, 121(2003).
- O'Hayre, R. P., Cha, S.-W., Colella, W. and Prinz, F. B., "Fuel Cell Fundamentals," Wiley & Sons, New York, 11(2006).
- Larminie, J. and Dicks, A., "Fuel Cell Systems Explained," 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 23-26(2003).
- Minh, N. Q. and Takahashi, T., "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell," Elsevier Science, Netherlands(1995).
- Lee, G.-Y., Peck, D.-H. and Song, R.-H., "Characteristics of (Ca,Sr)-doped LaCrO_3 Coating Layer for Ceramic Interconnect

- of Solid Oxide Fuel Cell," *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **8**(4), 162-167(2005).
6. R. Suryanarayanan(ed), "Plasma Spraying" World Scientific, Singapore(1993).
7. Kim, J.-H., Song, R.-H., Song, K.-S., Hyun, S.-H., Shin, D.-R. and Yokokawa, H., "Fabrication and Characteristics of Anode-supported Flat-tube Solid Oxide Fuel Cell," *J. Power Sources*, **122**, 7-13(2003).
8. Park, K.-Y., Lim, T.-H., Lee, S.-B., Park, S.-J., Song, R.-H. and Shin, D.-R., "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," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **21**(3), 201-206(2010)
9. Son, H. J., Song, R. H., Lim, T. H., Lee, S. B., Kim, S. H. and Shin, D. R., "Effect of Fabrication Parameters on Coating Properties of Tubular Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte Prepared by Vacuum Slurry Coating," *J. Power Sources*, **195**, 1779-1785(2010).